N° d'ordre : 163

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

## DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

**Joël PIJSELMAN**

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.

---

**Mécanisme de la réaction d'échange entre les alcoxyétains et les hydrogénosilanes**

---

*Soutenue le 21 avril 1972, devant la Commission d'Examen :*

MM. J. VALADE, Professeur, Doyen honoraire.. *Président.*

R CORRIU, Professeur à l'Université de Montpellier .....

E. FRAINNET, Professeur ..... *Examinateurs.*

H. BOUAS-LAURENT, Professeur .....

M. PEREYRE, Maître de Conférences .. ..

— 1972 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547315_0011

N° d'ordre : 163

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

## DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

**Joël PIJSELMAN**

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.

**Mécanisme de la réaction d'échange entre les alcoxyétains et les hydrogénosilanes**

*Soutenue le 21 avril 1972, devant la Commission d'Examen :*

MM. J. VALADE, Professeur, Doyen honoraire.. *Président.*

R. CORRIU, Professeur à l'Université de Montpellier .....
E. FRAINNET, Professeur .....
H. BOUAS-LAURENT, Professeur .....
M. PEREYRE, Maître de Conférences .. .. } *Examinateurs*

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A TOUS LES MIENS

A Monsieur le Doyen J. VALADE

Professeur de Chimie Organique
A l'Université de Bordeaux I

A Monsieur Michel PEREYRE

Maître de Conférences
A l'Université de Bordeaux I

Ces recherches ont été développées au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bordeaux I.

Monsieur le Doyen J. VALADE m'a accueilli dans son Laboratoire et a bien voulu présider mon Jury de Thèse ; qu'il me soit permis de lui exprimer mon attachement et ma respectueuse gratitude pour la sympathie et la bienveillance qu'il a toujours témoignées à mon égard.

Monsieur le Professeur R. CORRIU me fait l'honneur de venir juger ce travail. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance, et le remercie pour les entretiens fructueux qu'il a bien voulu m'accorder.

Messieurs les Professeurs E. FRAINNET et H. BOUAS-LAURENT ont bien voulu accepter de participer à mon Jury de Thèse. Qu'ils reçoivent mes plus sincères remerciements et soient assurés que leur présence dans ce jury est pour moi un grand plaisir.

Monsieur M. PEREYRE, Maître de Conférences, a guidé sans relâche ces recherches. Il a su me faire profiter de son expérience en Chimie et de son amitié, qu'il reçoive mes plus sincères remerciements.

Je remercie Monsieur le Professeur P. PINEAU et Madame MARCHAND qui m'ont fait bénéficier de leur compétence dans le domaine de la spectrographie infrarouge, ainsi que Monsieur DUCASSE pour l'établissement des programmes de calcul.

Je remercie également tous mes camarade du Laboratoire et en particulier Monsieur J-C. LAHOURNERE, pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée et l'esprit d'amitié qu'ils ont su créer. Je les associe tous à la réalisation de ce mémoire.

Je ne saurais oublier Monsieur M. PETRAUD pour son aide dans le domaine de la résonance magéntique nucléaire, ainsi que Mesdemoiselles G. BRIFFA et M-F. BONCHARDY pour leur contribution à la réalisation de ce mémoire.

# INTRODUCTION

La réaction d'échange entre les hydrogénosilanes et les alcoxy-étains (ou les oxydes organostanniques) :

$$\equiv SiH + \equiv Sn\text{-}O\text{-} \longrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-} + \equiv Sn\text{-}H$$

a fait l'objet de quelques études qui ont notamment abouti à la mise au point d'une très intéressante méthode d'obtention d'hydrures organostanniques à partir de polymères contenant des liaisons Si-H (1,2).

D'autres résultats ont précisé le domaine d'application de cette réaction (3 à 6), mais aucune étude générale n'a été consacrée à son mécanisme.

On peut seulement noter les travaux d'auteurs japonais (4, 5) qui émettent l'hypothèse, sans la vérifier, d'un mécanisme à quatre centres :

$$\equiv Si\text{-}H + \equiv Sn\text{-}O\text{-} \rightarrow \equiv Si\langle \overset{H}{\underset{O}{\square}} \rangle Sn\equiv \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-} + \equiv Sn\text{-}H$$

D'autre part, bien que la réactivité comparée de plusieurs hydrogénosilanes, ou composés à liaison Sn-O, soit décrite, ces résultats ne peuvent donner aucune information sur la nature de l'état de transition par suite de la superposition des effets stériques et électroniques des substituants.

Il nous a donc semblé qu'une étude approfondie du mécanisme de l'échange restait à effectuer et nous avons choisi comme modèle, l'action des triorganosilanes sur les alcoxytriorganoétains :

$$R_3SiH + R'_3SnOR'' \longrightarrow R_3SiOR'' + R'_3SnH$$

La réalisation de cet objectif nous a conduit à acquérir de nouvelles données sur cet échange, notamment dans le domaine de la stéréochimie, de la cinétique et des effets de substituant.

Notre travail sera divisé de la façon suivante :

Chapitre I : Stéréochimie

Chapitre II : Equation cinétique, paramètres d'activation et effet isotopique

Chapitre III : Effets de substituant

Chapitre IV : Relation Basicité - réactivité

Chapitre V : Mécanisme

Résumé et Conclusion

Partie Expérimentale

# CHAPITRE I

## STEREOCHIMIE

L'étude de la stéréochimie de la réaction d'échange entre les alcoxyétains et les composés à liaison SiH :

$$R_3SiH + R'_3SnOR'' \longrightarrow R_3SiOR'' + R'_3SnH$$

a pu être réalisée grâce à l'utilisation d'hydrogénosilanes optiquement actifs, accessibles après les travaux de SOMMER et collaborateurs (7,8), et notamment l'α-napthylphénylméthylsilane. Ce silane, noté $R_3\overset{*}{S}iH$, a été opposé à divers alcoxyétains et l'étude polarimétrique des alcoxysilanes obtenus a permis de déterminer la stéréochimie et le degré de stéréospécificité de la réaction d'échange.

Dans le cas ou R' = nbutyle et R'' = éthyle ou cyclohexyle, nous n'avons pas pu éliminer l'oxyde de tributylétain ($Bu_3SnOSnBu_3$) qui souille l'alcoxysilane (l'oxyde de tributylétain provient de l'hydrolyse accidentelle de l'alcoxyétain de départ). Nous avons alors été amenés à synthètiser des alcoxytriméthylétains beaucoup plus légers, qui permettent l'obtention d'alcoxysilanes chimiquement purs.

## I - SYNTHESE D'ALCOXYTRIMETHYLETAINS : $Me_3Sn$-OR

Nous avons mis en évidence une réaction d'échange entre les alcoxytributylétains et le bromure de triméthylétain :

$$Me_3SnBr + Bu_3SnOR \longrightarrow Me_3SnOR + Bu_3SnBr$$

qui permet de synthétiser avec de très bons rendements des alcoxyétains qui étaient difficilement obtenus (R= Me, Et (9,10)) voire même inconnus jusqu'à présent.

Ce type d'échange peut être rapproché de l'action des dialcoxyétains sur les dihalogénures organostanniques qui conduit aux composés du type $R_2SnX(OR')$ (11) et surtout de la réaction d'échange des alcoxygermanes avec les halogénures organogermaniés (12).

Le bromure de triméthylétain est obtenu par action du tétrabromure d'étain sur le tétraméthylétain et les alcoxytributylétains sont synthétisés par les voies usuelles (13).

Les deux réactifs sont mis à réagir en quantité stoéchiométrique ; le mélange réactionnel s'échauffe légèrement et la réaction est instantanée. Dans le cas où R = Me, le méthoxytriméthylétain précipite dans le ballon réactionnel et est obtenu par filtration sous argon. Pour R = Et, nPr, iPr, et tBu, les alcoxytriméthylétains sont obtenus par distillation (il faut noter qu'ils constituent la fraction la plus légère du milieu).

Les rendements et quelques caractéristiques physiques des composés synthétisés sont consignés dans le tableau (I).

| R | Rdt. | Eb°C | $\nu_a$ (SnOC) $cm^{-1}$ | $Me_3Sn$ ($CCl_4$) RMN | SnOCH ($CCl_4$) RMN |
|---|---|---|---|---|---|
| Me | 75 % | - | 1035 (nujol) | 0,36 | 3,45 |
| Et | 80 % | 133-5/760 | 1050<br>1095 ($CCl_4$) | 0,34 | quadruplet<br>3,58 |
| iPr | 73 % | 124-8/760<br>51-3/20 | 975 ($CCl_4$) | 0,39 | septuplet<br>3,90 |
| nPr | 60 % | $58-60_{/20}$ | 1065 ($CCl_4$) | 0,43 | triplet<br>3,51 |
| tBu | 68 % | $118-122_{/60}$ | 960 ($CCl_4$) | 0,40 | - |

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES ALCOXYTRIMETHYLETAINS : $Me_3SnOR$

L'évolution sensiblement quantitative de la réaction d'échange, dans le sens observé, peut s'interpréter par les possibilités d'autoassociation des alcoxytriméthylétains (14).

## II - RESULTATS STEREOCHIMIQUES

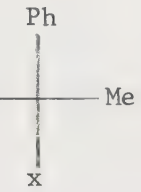
La plupart des réactions d'échange ont été réalisées sans solvant et avec un léger excès d'alcoxyétain. Nous avons cependant vérifié que les résultats stéréochimiques sont identiques si on effectue la réaction dans le tétrahydrofuranne, le diméthylformamide ou le toluène. L'évolution de la réaction est suivie en infrarouge et on associe la fin de la réaction à la disparition de la bande $\nu$(SiH) (2120 $cm^{-1}$) du spectre IR du milieu réactionnel. Compte tenu des résultats décrits par SOMMER et collaborateurs (15) concernant d'une part, les pouvoirs rotatoires maximum des silanes ou alcoxysilanes et, d'autre part, les relations de configuration entre les différents stéréoisomères (tableau II), il est facile de déterminer la stéréochimie de l'échange

SiH/SnO et d'évaluer le degré de stéréospécificité (16).

| | $(\alpha)_D$ : pentane |
|---|---|
| (+) $R_3Si^*H$ | : + 36,0 |
| (+) $R_3Si^*OCH_3$ | : + 17,2 |
| (+) $R_3Si^*OEt$ | : + 10,3 |
| (-) $R_3Si^*OiPr$ | : - 6,0 |
| (-) $R_3Si^*O$ Cyclo $C_6H_{11}$ | : - 9,1 |

TABLEAU II

COMPOSES αNpMePhSiX POSSEDANT LA CONFIGURATION




La stéréospécificité que nous rapportons correspond à la définition de SOMMER : une spécificité de 90 %, par exemple, correspond à un mélange de 80 % d'un antipode et 20 % de racémique, si le réactif de départ est optiquement pur ; si ce n'est pas le cas, on rectifie la valeur de la stéréospécificité en conséquence.

Les résultats sont consignés dans le tableau III.

| | Silane | Alcoxyétain | Conditions | Alcoxysilane | Rdt | Stéréo spécificité |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | (+)$R_3Si^*H$ $\{\alpha\}_D = +33,7$ | $Bu_3SnOMe$ | 12 h 100° | (+)$R_3Si^*OMe$ $\{\alpha\}_D = +16,1$ | 92 | rétention > 99 % |
| II | (-)$R_3Si^*H$ $\{\alpha\}_D = -31,1$ | $Bu_3SnOMe$ | 12 h 100° | (-)$R_3Si^*OMe$ $\{\alpha\}_D = -15,9$ | 90 | rétention > 99 % |
| III | (+)$R_3Si^*H$ $\{\alpha\}_D = +29,9$ | $Bu_3SnOEt$ | 12 h 100° | (+)$R_3Si^*OEt$ $\{\alpha\}_D = +7,6$ | 92 | rétention > 95 % |
| IV | (-)$R_3Si^*H$ $\{\alpha\}_D = -30,0$ | $Bu_3SnOEt$ | 12 h 100° | (-)$R_3Si^*OEt$ $\{\alpha\}_D = -7,5$ | 89 | rétention > 94 % |
| V | (+)$R_3Si^*H$ $\{\alpha\}_D = +29,9$ | $Bu_3SnO$-cyclo-$C_6H_{11}$ | 88 h 120° | (-)$R_3Si^*O$cyclo$C_6H_{11}$ $\{\alpha\}_D = -5,6$ | 79 | rétention > 87 % |
| VI | (+)$R_3Si^*H$ $\{\alpha\}_D = +33,7$ | $Me_3SnOEt$ | 12 h 100° | (+)$R_3Si^*OEt$ $\{\alpha\}_D = +9,8$ | 94 | rétention > 99 % |
| VII | (-)$R_3Si^*H$ $\{\alpha\}_D = -31,1$ | $Me_3SnOEt$ | 12 h 100° | (-)$R_3Si^*OEt$ $\{\alpha\}_D = -9,1$ | 94 | rétention > 99 % |
| VIII | (+)$R_3Si^*H$ $\{\alpha\}_D = +33,7$ | $Me_3SnO$-i-Pr | 120 h 120° | (-)$R_3Si^*O$-i-Pr $\{\alpha\}_D = -5,5$ | 95 | rétention > 99 % |

TABLEAU III

Dans le cas des réactions III, IV et V, l'alcoxysilane obtenu est souillé par 3 à 6 % d'oxyde de tributylétain qui abaisse le pouvoir rotatoire mesuré.

Si l'alcoxysilane est obtenu chimiquement pur, on observe donc une rétention de configuration avec un très haut degré de stéréospécificité :

$$R_3SiH + R'_3SnOR'' \xrightarrow[\text{configuration}]{\text{rétention de}} R_3\overset{*}{S}iOR'' + R'_3SnH$$

# CHAPITRE II

## EQUATION CINETIQUE, PARAMETRES D'ACTIVATION ET EFFET ISOTOPIQUE

L'établissement d'un mécanisme réactionnel, passe, outre l'étude de la stéréochimie par la détermination de l'équation cinétique régissant la transformation.

D'autre part, la mesure des paramètres d'activation, et notamment de l'entropie d'activation, peut amener des informations importantes sur la nature de l'état de transition.

Enfin, nous inclurons dans ce chapitre, la mesure de l'effet isotopique $\frac{kH}{kD}$ qui est en relation avec le degré de transfert de l'hydrogène dans une étape déterminante de la réaction.

## I - DETERMINATION DE L'ORDRE DE REACTION

Nous avons utilisé plusieurs méthodes de détermination car si l'ordre en fonction du temps est facilement accessible, il ne permet pas d'assigner une valeur de façon rigoureuse. En utilisant la méthode des concentrations initiales partielles constantes, nous avons pu obtenir l'ordre par rapport à l'alcoxyétain. La méthode différentielle de VAN'T HOFF ainsi que celle utilisant les paramètres sans dimensions de POWELL nous a donné l'ordre global de la réaction.

Toutes les droites de régression ont été déterminées par le calcul et nous avons utilisé une méthode indirecte de paramètrage des équations cinétiques d'ordre 2. Les calculs et le tracé des courbes ont été effectués à l'aide d'une calculatrice électronique Hewlett Packard programma H.P. 9100 B.

### 1/ Méthode par intégration : variation des concentrations en fonction du temps

Toute l'étude cinétique a été effectuée à l'aide de la spectrographie IR, en mettant à réagir le méthoxytributylétain et l'α-napthylméthylphénylsilane racémique, avec le toluène comme solvant.

Après avoir montré que la vibration $\nu_a$(SiH) à 2120 $cm^{-1}$ vérifie la loi de BEER LAMBERT, nous avons suivi l'évolution de la réaction en mesurant la disparition du silane du milieu réactionnel.

Ces mesures ont été effectuées à deux températures différentes et en utilisant des concentrations variées. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

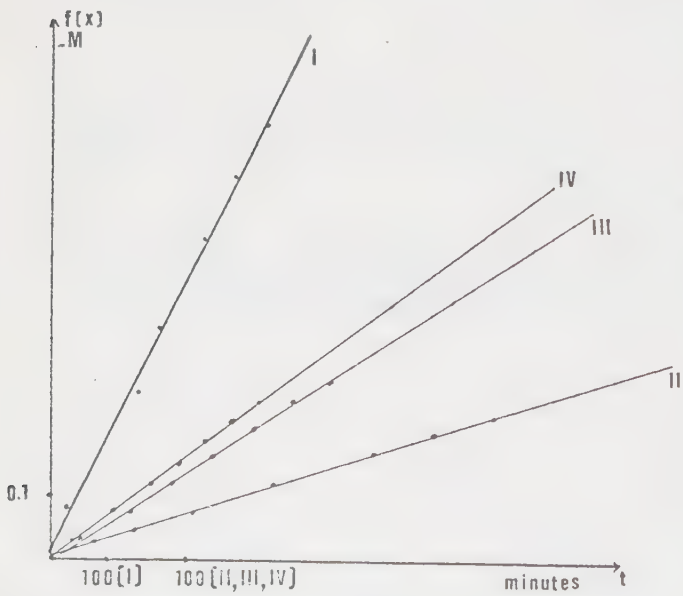
| Réaction | T°C | SiH M a | SnOMe M b | $10^2 x k_2$ $M^{-1} minutes^{-1}$ | r coefficient de corrélation | ordonnée à l'origine |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 99,5±0,1 | 0,101 | 0,101 | 1,55±0,08 | 0,99803 | + 0,0158 |
| II | 99,5±0,1 | 0,100 | 0,200 | 1,45±0,06 | 0,99952 | + 0,0031 |
| III | 99,5±0,1 | 0,0993 | 0,2980 | 1,53±0,06 | 0,99908 | - 0,0050 |
| IV | 105±0,1 | 0,0963 | 0,2869 | 1,79±0,04 | 0,99960 | + 0,0022 |

TABLEAU IV

INFLUENCE DES CONCENTRATIONS INITIALES SUR LA VITESSE DE LA REACTION :

$(\pm)R_3Si^*H + Bu_3SnOMe$ $\qquad$ $(\pm)R_3Si^*OMe + Bu_3SnH$

Les valeurs de $k_2$, r et des ordonnées à l'origine (tableau IV) ont été obtenues à partir des points expérimentaux en utilisant le programme de lissage des courbes Y = a + bX. Le tracé des droites obtenues (fig. 1) ainsi que la position des points expérimentaux ont effectués par la table traçante de la calculatrice électronique (programme n° 1). (la méthode de calcul dite des "moindres carrés" sera exposée en appendice). Il semble que l'ordre 2 soit vérifié de façon convenable mais on peut remarquer par exemple pour la réaction IV qu'un paramètrage selon l'ordre 1 ou l'ordre 3 donne des résultats encore satisfaisants (tableau V)

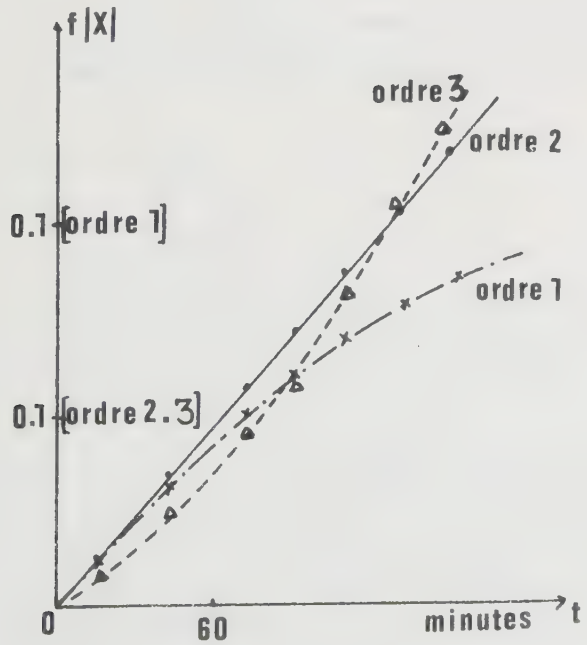


| Réaction | Ordre | k | r | o. origine | Test F |
|---|---|---|---|---|---|
| IV | 1 : /SiH | $(1{,}165\ 0{,}06)10^{-3}$ $minutes^{-1}$ | 0,988 | + 0,007 | 244 |
| | 2 : 1/SiH 1/SnO | $(1{,}79\ 0{,}04)10^{-2}$ $M^{-1}minutes^{-1}$ | 0,999 | + 0,002 | 1 245 |
| | 3 : 1/SiH 2/SnO | $0{,}094\ 0{,}004$ $M^{-1}minutes^{-1}$ | 0,987 | - 1,0 | 188 |

TABLEAU V

EVOLUTION DE LA CONSTANTE DE VITESSE ET DES PARAMETRES STATIQUES EN FONCTIONS DE L'ORDRE ENVISAGE

Seul le test F (test qui permet de déterminer la probabilité de signfication (cf. appendice) indique une corrélation nettement supérieure pour 1'ordre 2. De plus, 1'étude des résiduels (fig. 2)révèle une évolution vers les ordonnées positives pour 1'ordre 3 et vers les ordonnées négatives pour 1'ordre 1 en accord avec la théorie (17). S'il est possible de faire un paramètrage direct des cinétiques d'ordre 1 en effectuant le lissage des courbes $Y = ae^{bX}$, on ne peut pas appliquer cette méthode pour 1'ordre 2. Nous avons alors utilisé une méthode indirecte :




Si on suppose la réaction d'ordre 2 le calcul donne la constante de vitesse $k_2$ par la méthode d'intégration.

Si $a = b$ $\qquad k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}$

$$\text{soit } x = \frac{a^2 k_2 t}{1 + akt}$$

Connaissant a et $k_2$, à l'aide du programme n°4, on trace la courbe téhorique d'ordre 2,x = f(t) ; ensuite à l'aide du programme n° 5, on place les points expérimentaux (fig. 3). Pour la réaction I, on observe une bonne concordance.

$$\text{Si } a = b \qquad (b-a)k_2 t = \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

$$\text{soit : } \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = e^{k_2 t(b-a)} = K$$

$$x = \frac{ab(K-1)}{bK - a}$$

Connaissant a, b et $k_2$ à l'aide du programme n° 3, on trace la courbe théorique d'ordre 2,x = f(t) et comme précédemment on place les points expérimentaux à l'aide du programme n° 3 (fig. 3). On observe que ceux-ci se situent bien sur des courbes représentant des cinétiques d'ordre 2.

Cependant, si on envisage l'ordre 1 pour la cinétique IV, la courbe théorique obtenue (programme n° 2) s'éloigne assez peu des points expérimentaux. Cette méthode est donc peu précise pour un degré d'avancement $x_j$ faible.

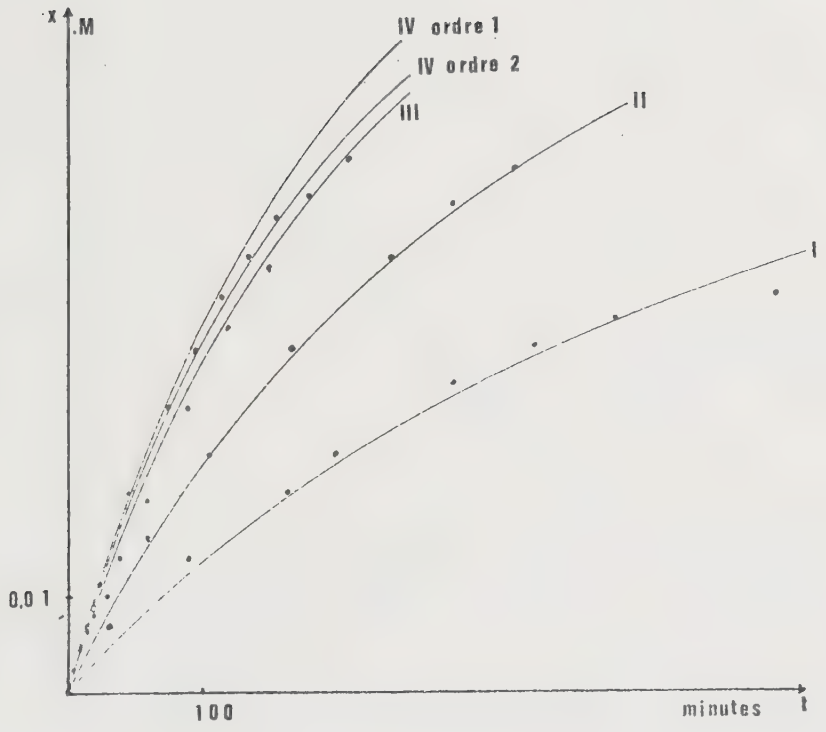



fig. 3

Position des points expérimentaux des réactions I, II, III, IV par rapport à des courbes théoriques d'ordre 2 (ou 1)

2/ Méthode différentielle de VAN'T HOFF (18)

Quand la vitesse d'une réaction peut s'écrire sous la forme $V = k(a-x)^{\alpha}$, en traçant log V en fonction de log (a-x), on obtient une droite de a et d'ordonnée à l'origine égale à log k (fig. 4)

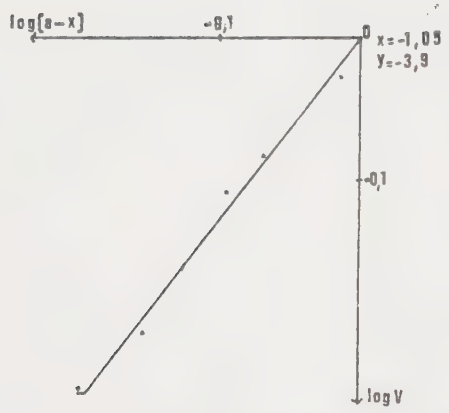



fig. 4

Variation de la vitesse en fonction du degré d'avancement

En appliquant cette méthode à la réaction I, a = b = 0,101 M , T = 99,5°C,

On obtient :

| log V | - 3,965 | - 4,050 | - 4,090 | - 4,171 | - 4,240 |
|---|---|---|---|---|---|
| log (a-x) | - 1,064 | - 1,119 | - 1,145 | - 1,176 | - 1,204 |

Le calcul de la droite de regression donne :

$\alpha$ = 1,9665 r = 0,9903

o. origine = 1,8588

soit, $k_2 = 1{,}45 \times 10^{-2}\ M^{-1} \text{minutes}^{-1}$

Cette méthode graphique n'est évidemment pas très précise (fig. 5) mais elle permet d'obtenir directement l'ordre de de la réaction et le résultat obtenu est suffisamment significatif

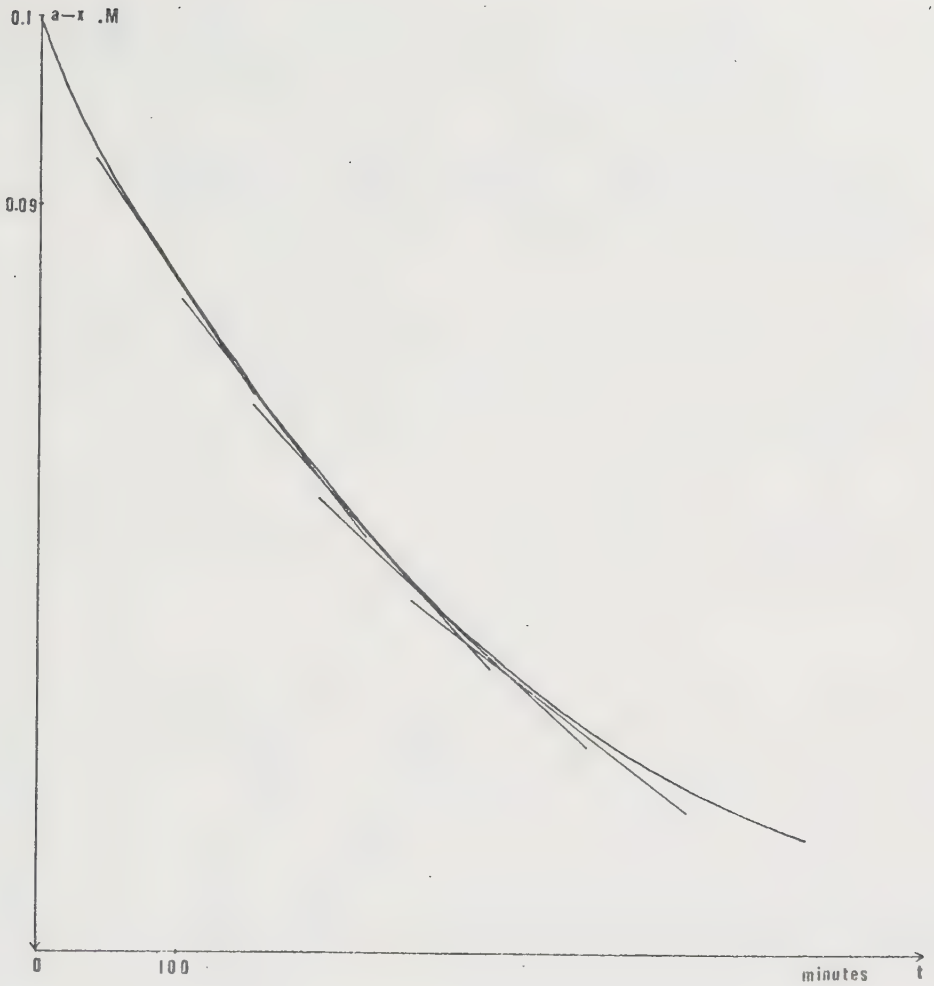



fig. 5

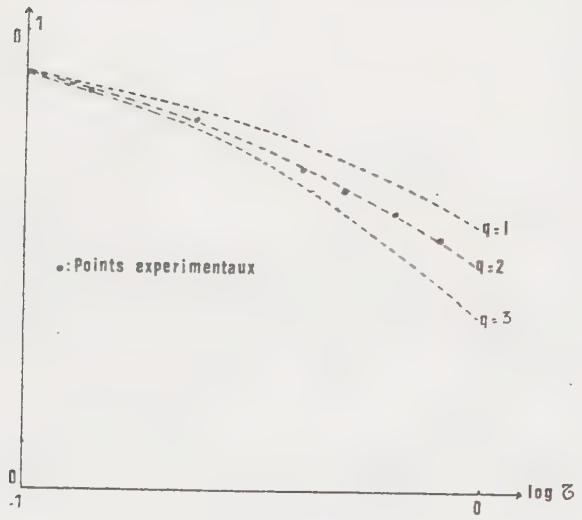
Détermination de la vitesse en fonction du degré d'avancement

pour que l'on puisse envisager l'ordre 2. De plus, la valeur de la constante de vitesse obtenue concorde avec celle déterminée par la méthode d'intégration ($1{,}56 \times 10^{-2} M^{-1} \text{minutes}^{-1}$).

### 3/ Méthode utilisant les paramètres sans dimension (POWELL (18))

Cette méthode peu utilisée est cependant très rigoureuse car elle ne fait appel à aucune construction géométrique toujours imprécise.

En traçant $\beta = \frac{a-x}{a}$ en fonction de log t, après une translation suivant l'axe des abscisses pour amener la courbe obtenue avec une des courbes constituant l'abaque de POWELL, on constate une très bonne concordance avec l'ordre 2 comme nous le montre la figure 6 (méthode appliquée à la réaction n° 1)




$$\log\tau = \log t + \log k a^{q-1}$$

(q = ordre de la réaction)

fig. 6

Position des points expérimentaux de la réaction I sur l'abbaque de POWELL

valeur de la translation : $(q-1) \log a\, k$.

pour $q = 2$ la tanslation est égale à : $\log ak = -2{,}815$

soit $k = (1{,}51 \times 10^{-2} M^{-1}.\text{minutes}^{-1}$

valeur en accord avec celle déterminée par l'intégration :

$$(1{,}56 \times 10^{-2} M^{-1}.\text{minutes}^{-1})$$

A l'issue de cette étude effectuée avec différentes méthodes, on peut affirmer sans ambiguité que nous sommes en présence d'une réaction d'ordre global égal à 2.

Nous allons montrer maintenant qu'il s'agit d'une réaction d'ordre 1 par rapport à chacun des deux constituants.

4/ Méthodes de concentrations initiales partielles constantes (18)

Cette méthode graphique permet de déterminer l'ordre pour un constituant donné à un degré d'avancement donné.

En traçant les tengentes aux courbes x = f(t) fig. 7

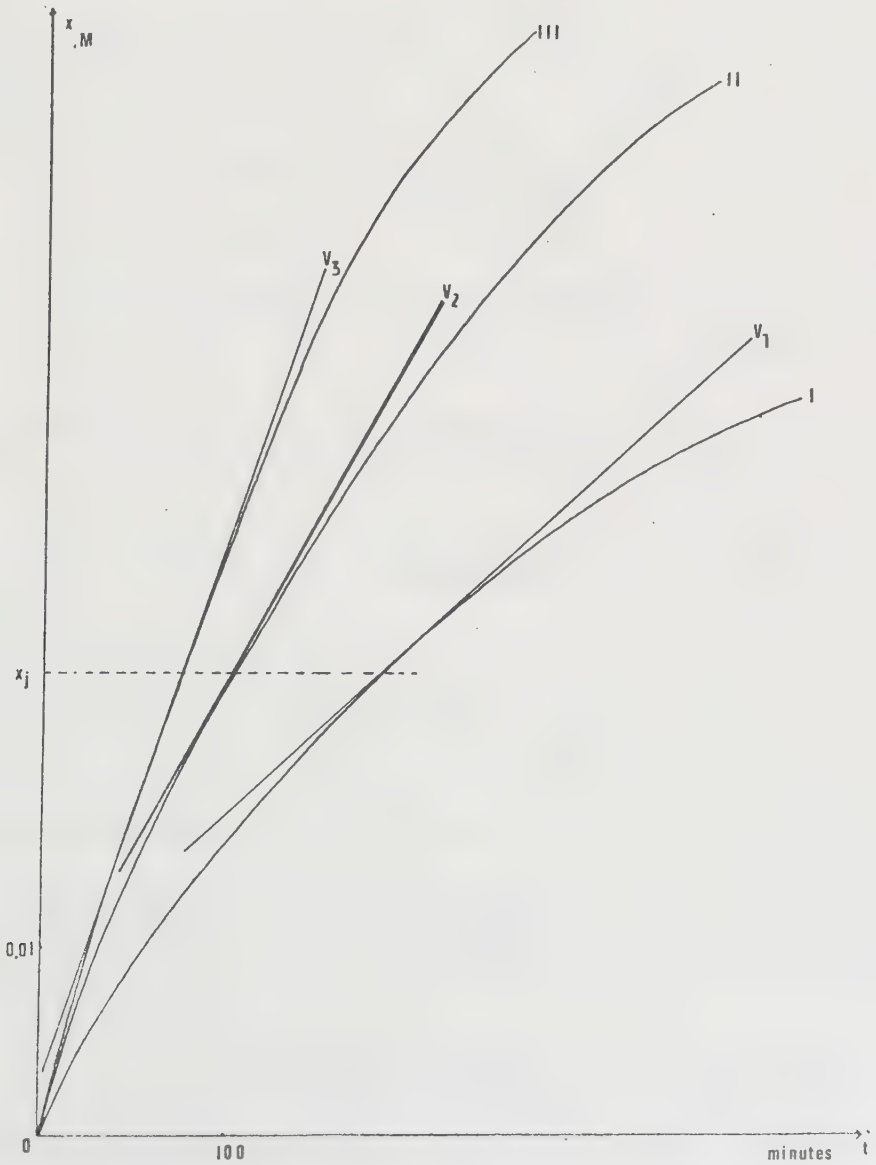



fig. 7

Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration

représentant l'évolution des réactions I, II et III pour un degré d'avancement $x_j = 0{,}025\ ml^{-1}$ on obtient les valeurs $v_j$ des vitesses de réaction :

En appliquant la réaction : $$\alpha = \frac{\log \frac{V_j}{V'_j}}{\log \frac{b-x_j}{b'-x_j}}$$

On tire :

| réaction | $V_j$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| I | $0{,}90 \times 10^{-4} M.minute^{-1}$ | 0,940 (I-II) |
| II | $1{,}96 \times 10^{-4} M.minute^{-1}$ | 0,965 (I-III) |
| III | $3{,}05 \times 10^{-4} M.minute^{-1}$ | 0,980 (II-III) |

L'ordre par rapport à $Bu_3SnOMe$ peut donc être considéré comme égal à 1. De plus, si on considère la relation :

$$V = \frac{dx}{dt} = k_2\{SiH\}\{SnOMe\}$$

et si on envisage l'ordre 1 par rapport à chacun des constituants, il est possible de déterminer la valeur de la constante de vitesse pour ces différentes réactions au degré d'avancement $x_j$ :

| $V_j (M \times minute^{-1})$ | $k_2 (M^{-1} minute^{-1})$ | $k_2$ (intégration) |
|---|---|---|
| $0{,}90 \times 10^{-4}$ | $1{,}55 \times 10^{-2}$ | $1{,}56 \times 10^{-2}$ |
| $1{,}96 \times 10^{-4}$ | $1{,}50 \times 10^{-2}$ | $1{,}45 \times 10^{-2}$ |
| $3{,}05 \times 10^{-4}$ | $1{,}51 \times 10^{-2}$ | $1{,}53 \times 10^{-2}$ |

On observe donc une concordance excellente.

En résumé, l'étude cinétique de l'échange permet d'assigner un

ordre global égal à 2 et un ordre 1 pour chacun des réactifs et d'envisager l'équation cinétique :

$$V = k_2\{R_3SiH\}\{Bu_3SnOMe\}$$

## II - DETERMINATION DES PARAMETRES D'ACTIVATION

La détermination des paramètres d'activation peut être effectuée à partir de la relation existant entre la constante de vitesse $k_2$ et l'enthalpie libre d'activation :

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{RT}}$$

$$\log_{10} \frac{k_2}{T} = \log_{10} \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{2,3\ R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{2,3\ RT}$$

$$\log_{10} \frac{k}{h} = 10,319$$

$$\log_{10} \frac{k_2}{T} = 10,319 + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{4,574} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{4,574\ T}$$

La constante de vitesse $k_2$ dépend évidemment de la température mais aussi de l'entropie et de l'enthalpie d'activation.

La valeur de l'entropie d'activation peut donner une idée de la structure de l'état de transition. En effet, une diminution d'entropie équivaut à une configuration plus ordonnée. Dans les réactions bimoléculaires, le complexe est formé par l'association de deux molécules isolées et il y a diminution des degrés de liberté de translation et de rotation si bien que $\Delta S^{\ddagger}$ est négative.

Pour des réactions bimoléculaires faisant intervenir un état de transition à 4 centres, on attend une entropie d'activation comprise entre -15 et -40 ue environ (19). Pour une réaction d'ordre 1, $\Delta S^{\ddagger}$ sera assez faible (20). Par contre pour une réaction d'ordre 3, on attend une entropie

d'activation fortement négative (21).

Afin de déterminer ces paramètres d'activation, nous avons mesuré la constante de vitesse $k_2$ en fonction de la température (tableau VI).

| Réaction | T°C | M.SiH | M.SnO | $k_2 \times 10^4$ $M^{-1}$ $sec^{-1}$ | log $k_2$ | log $\frac{k_2}{T}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| IV | 105 ± 0,1 | 0,0963 | 0,2869 | 3,00 ± 0,07 | -2,577 | -6,100 |
| III | 99,5 ± 0,1 | 0,0993 | 0,2980 | 2,50 ± 0,10 | -2,571 | -6,174 |
| V | 95,5 ± 0,1 | 0,0940 | 0,2820 | 1,81 ± 0,06 | -2,566 | -6,308 |
| VI | 88,5 ± 0,1 | 0,0957 | 0,2870 | 1,10 ± 0,04 | -2,558 | -6,517 |

TABLEAU IV

DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE, A DIFFERENTES TEMPERATURES, DE LA REACTION : $(\pm)R_3Si^*H + Bu_3SnOMe \qquad (\pm)R_3Si^*OMe + Bu_3SnH$

A partir de l'équation :

$$\log_{10} \frac{k_2}{T} = 10,319 + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{4,574} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{4,574\ T} \quad (a)$$

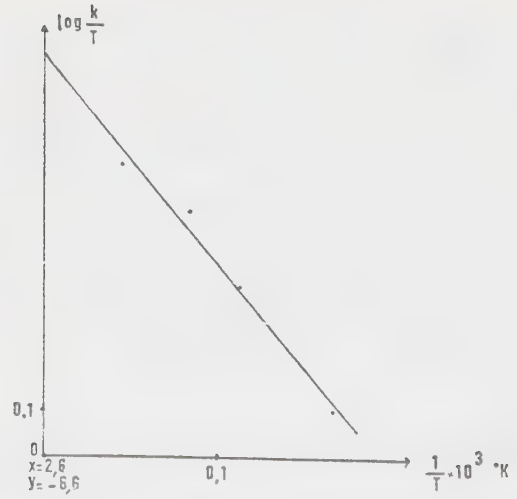



fig. 8

Evolution de la constante de vitesse en fonction de la température

le calcul de la pente de la droite représentant $\log \frac{k_2}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne (fig. 8)

$\Delta H^{\ddagger} = 16,2 \pm 1,2$ Kcal mole$^{-1}$

r = 0,9901

ordonnée à l'origine : + 3,2747

La détermination de l'entropie d'activation peut s'effectuer de deux façons :

- soit dans la relation (a) on porte la valeur de $\Delta H^{\ddagger}$ et on détermine $\Delta S^{\ddagger}$ pour une température donnée :

Exemple : $T = 97°C$ $\Delta S^{\ddagger} = -32$ ue

Le calcul de $\Delta(\Delta S^{\ddagger})$ est effectué à partir de l'erreur sur $\Delta H^{\ddagger}$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-32,0 \pm 3,6) \text{ ue}$$

- soit en déterminant $\Delta S^{\ddagger}$ par le calcul (ordonnée à l'origine de la droite de régression )

$$10,319 + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{4,574} = 3,2747$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-32,2 \pm 2,4) \text{ ue}$$

Ces deux méthodes conduisent donc à des résultats identiques.

A partir de $\Delta H^{\ddagger}$ et de $\Delta S^{\ddagger}$ on détermine : $\Delta G^{\ddagger} = 28,2$ Kcal.mole$^{-1}$. Il faut noter que la contribution de $\Delta S^{\ddagger}$ à la valeur de l'enthalpie libre d'activation est aussi forte que celle de $\Delta H^{\ddagger}$. Ainsi, si on considère la cinétique de la réaction, l'influence des paramètres agissant sur $\Delta S^{\ddagger}$ sera aussi forte que celle des paramètres agissant sur $\Delta H^{\ddagger}$.

D'autre part, la valeur de $\Delta S^{\ddagger}$ donne une idée de l'état de contrainte du complexe activé, qui semble donc être assez important.

## III - DETERMINATION DE L'EFFET ISOTOPIQUE : $k_H/k_D$

Afin d'évaluer le degré de transfert de l'atome d'hydrogène au niveau de l'état de transition, nous avons effectué la mesure de l'effet isotopique cinétique. Ayant déterminé les constantes de vitesse des réactions entre le méthoxytributylétain et le triphénylhydrogénosilane d'une part et le triphényldeutériosilane d'autre part, nous avons pu déterminer le rapport $\frac{kH}{kD}$.

Résultats :

a) VII $Ph_3SiH$ 0,2 M T = 100°C dans le toluène

$Bu_3SnOMe$ 0,4 M $k_H = (6,55 \pm 0,11)10^{-2}$ $M^{-1}$ minutes$^{-1}$

r = 0,99945

b) VIII $Ph_3SiD$* 0,0567 M T = 100°C dans le toluène

$Bu_3SnOMe$* 0,188 M $k_D = (4,44 \pm 0,12)10^{-2}$ $M^{-1}$ minutes$^{-1}$

r = 0,99937

soit : $\frac{kH}{kD}$ (100°C) = 1,47 ± 0,07

$\frac{kH}{kD}$ = 1,64 ± 0,08 à 25°C

Cette valeur correspondant à un effet isotopique primaire (vraisemblablement minoré s'il s'agit d'un mécanisme cyclique (22,23)) et permet de conclure que la liaison SiH est, partiellement, rompue dans une étape déterminante de la réaction.

*CONCLUSION*

L'utilisation de plusieurs méthodes de détermination de l'ordre global de la réaction et de l'ordre par rapport à l'alcoxyétain nous a permis de montrer sans ambiguité que l'équation cinétique est de la forme :

$$v = k_2\{R_3SiH\}\{R'_3SnOR''\}$$

L'étude des paramètres d'activation indique une très forte contribution de $\Delta S^{\ddagger}$ (-32 ue) à l'anthalpie libre d'activation ce qui met en évidence d'importantes contraintes au niveau de l'état de transition.

La valeur de l'effet isotopique (1,64 à 25°C) indique une rupture partielle de la liaison SiH dans une étape déterminante de la réaction.

* *les concentrations ont été corrigées, compte tenu de la pureté isotopique de $Ph_3SiD$*

# CHAPITRE III

## EFFETS DE SUBSTITUANT

L'étude des effets de substituant sur la vitesse d'une réaction permet d'obtenir des informations importantes sur son mécanisme et notamment sur la nature et l'intensité des charges présentes au niveau de l'état de transition.

Nous avons envisagé la mesure de ces effets sur le silicium en comparant la réactivité des silanes , puis sur l'oxygène et l'étain à l'aide des alcoxyétains du type $Bu_3SnO$ et $SnMe_2OMe$ (24)

D'autre part, une étude en série aliphatique sur une série d'alcoxystériques, $Bu_3SnOR'$, nous a permis d'évaluer l'importance des effets stériques. Ces données expérimentales ont été interprétées à l'aide des équations de HAMMETT et TAFT.

- l'équation de HAMMETT (25,26) permet de mesurer la sensibilité d'une réaction donnée à l'introduction de substituants polaires en s'affranchissant des effets stériques.

$$\log \frac{k\Sigma}{kH} = \rho\sigma$$

k = constante de vitesse de la réaction par le substituant Σ

kH = constante de vitesse de la réaction par par le substituant H

ρ = constante de réaction (sensibilité aux effets polaires)

σ = constante de substituant Σ

- l'équation de TAFT (27) est utilisée en série aliphatique quand les effets stériques ne peuvent être négligés.

$$\log \frac{kR}{kMe} = \rho^* \sigma^* + sEs$$

$\rho^*$ = constante de réaction (sensibilité aux effets polaires)

$\sigma^*$ = constante polaire du substituant

s = constante exprimant la sensibilité de la réaction aux effets stériques

Es = constante stérique

## I - EFFETS DE SUBSTITUANT SUR LE SILICIUM

Cette étude a été réalisée à l'aide de la réaction d'échange entre le méthoxytributylétain et les diméthylphénylsilanes substitués :

Les diméthylphénylsilanes substitués ont été, au préalable, synthétisés par voie magnésienne (28) à partir du diméthylchlorosilane.

### 1/ Mise en évidence de la réaction d'échange

Dans un premier temps, nous avons effectué chaque échange séparément, d'une part, pour s'assurer de la non intervention de réactions secondaires, d'autre part, pour obtenir des échantillons d'alcoxysilanes nécessaires à l'étude cinétique ultérieure. Les résultats sont rassemblés ci-dessous :

| Σ | Conditions | rendement en alcoxysilane |
|---|---|---|
| $mCF_3$ | 100°C 24 h | 82 % |
| pCl | 100°C 24 h | 80 % |
| pF | 100°C 24 h | 78 % |
| H | 100°C 24 h | 73 % |
| $pCH_3$ | 100°C 24 h | 73 % |
| $pOCH_3$ | 100°C 24 h | 70 % |

Tous ces essais ont été effectués dans le toluène, sous atmosphère de gaz inerte avec un léger excès d'alcoxyétain. Les alcoxysilanes obtenus par distillation sont, en général, accompagnés de 3 à 5 % d'hydrure de tributylétain. Afin d'obtenir des produits purs, (pour pouvoir déterminer leurs coefficients de réponse, en CPV, par rapport à un étalon interne), nous avons traité le mélange par le tétrachlorure de carbone de façon à transformer l'hydrure de tributylétain en chlorure de tributylétain (29), plus lourd, et séparé les deux composés par distillation.

Remarque sur les réactions secondaires

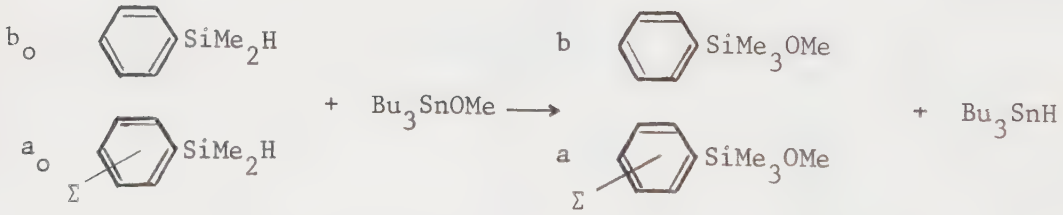
- L'échange $\equiv SiOR + \equiv SnOR' \longrightarrow \equiv SiOR' + \equiv SnOR$ n'a pas lieu dans les conditions envisagées (30), et de toute façon, dans ce cas, ne pourrait troubler le cours de la réaction.

- L'hydrostannolyse $\equiv SnOR + \equiv SnH \longrightarrow Sn\text{-}Sn + ROH$, elle aussi n'intervient que dans des conditions expérimentales plus sévères (31).

- La réduction par l'hydrure de tributylétain des dérivés silicié halogénés sur le noyau benzénique, ne se produit qu'à haute température (sauf pour $\Sigma$= Br) ou avec initiation radicalaire (29).

2/ Etude des effets de substituant

Cette étude a été réalisée par la méthode des cinétiques de compétition (32) à l'aide de la CPV. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau VII.




En opérant avec un défaut d'alcoxyétain ($\frac{1}{10}$) le dosage des deux alcoxysilanes obtenus permet de déterminer directement le rapport des constantes de vitesse (32) : on utilise alors la relation de DOERING HENDERSON qui sera établie en appendice :

$$\frac{k\Sigma}{kH} = \frac{a \times b_o}{b \times a_o}$$

Toutes les cinétiques de compétition ont été réalisées à T = 97,0 ± 0,1°C dans le toluène (40cc) pendant 15 heures.

| Σ | $mCF_3$ | pCl | pF | $pCH_3$ | $pOCH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{k\Sigma}{kH}$ | 2,820 | 1,570 | 1,120 | 0,690 | 0,605 |
| $\log \frac{k\Sigma}{kH}$ | 0,450 | 0,196 | 0,050 | -0,161 | -0,218 |
| σ (33) | +0,47 | +0,227 | +0,062 | -0,170 | -0,268 |

TABLEAU VII

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE RELATIVE DES DIMETHYL-PHENYLSILANES SUBSTITUES AVEC LE METHOXYTRIBUTYLETAIN

A partir des valeurs du tableau VII, nous obtenons une très bonne relation linéaire entre les constantes σ de HAMMETT et le logarithme des rapports des constantes de vitesse (fig. 9)

$$\log \frac{k\Sigma}{kH} = 0,903\sigma + 0,0043 \qquad (r = 0,9985)$$

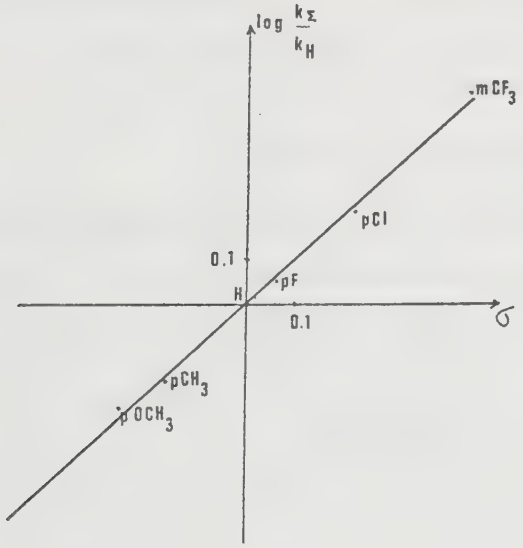



fig. 9

Evolution des constantes de vitesse relatives des diméthylphenylsilanes substitués en fonction des constantes σ de HAMMETT

La valeur et le signe de la constante de réaction ($\rho = +0,903$) suggère une charge partielle négative $\delta^-$ relativement importante, sur l'atome de silicium, dans l'état de transition.

Note

En utilisant les constantes de substituants $\sigma^+$ (34), on obtient une corrélation nettement inférieure :

$$\log \frac{k\Sigma}{kH} = 0{,}513\ \sigma^+ + 0{,}113 \qquad (r = 0{,}965)$$

ce qui tend à montrer la non - intervention de recouvrements du type $d_\pi - p_\pi$ entre le cycle aromatique et l'atome de silicium.

## II - EFFETS DE SUBSTITUANT SUR L'OXYGENE

La détermination de ces effets a pu être réalisée en utilisant les phénoxytributylétains substitués :

Les phénoxytributylétains substitués ont été synthétisés par transalcoxylation du méthotributylétain avec les phénols substitués (35)

### 1/ Mise en évidence de la réaction d'échange

Ces échanges ont permis de synthétiser les phénoxydiméthylphénylsilanes substitués qui ont été utilisés pour calculer leurs coefficients de réponse, en CPV, par rapport à l'étalon interne choisi. Les résultats sont rapportés ci-dessous :

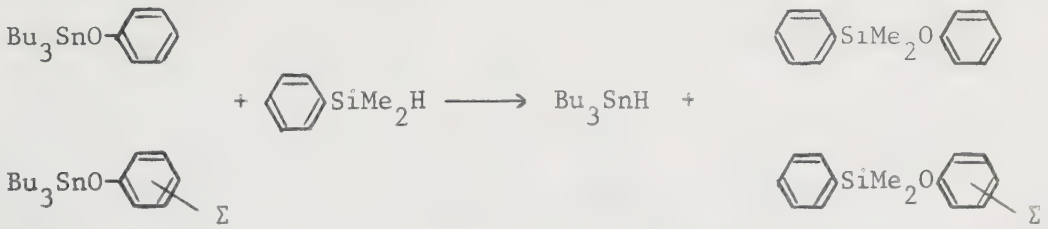
| Σ | conditions | rendement en alcoxysilane |
|---|---|---|
| mCl | 110°C 72 h | 64 % |
| pCl | 110°C 72 h | 67 % |
| pF | 110°C 72 h | 70 % |
| H | 110°C 72 h | 67 % |
| $pCH_3$ | 110°C 72 h | 72 % |
| $pC(CH_3)_3$ | 110°C 72 h | 59 % |
| $pOCH_3$ | 110°C 72 h | 62 % |

Les essais ont été réalisés dans le toluène et les rendements indiqués sont calculés à partir des produits purs ; mais en fait, l'échange est certainement quantitatif.

On peut faire les mêmes remarques qu'au paragraphe précédent, sur les réactions secondaires. Il faut, cependant, noter que pour Σ = Br l'échange attendu a été accompagné d'importantes réactions secondaires, notamment la réduction de l'halogène par l'hydrure de tributylétain formé.

2/ Etude des effets de substituant

Comme précédemment, l'utilisation de la méthode des cinétiques de compétition permet de déterminer le rapport des constantes de vitesse $\frac{k\Sigma}{kH}$ en dosant par CPV les alcoxysilanes obtenus.




Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau VIII.

| Σ | mCl | pCl | pF | $pCH_3$ | $pC(CH_3)_3$ | $pOCH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{k\Sigma}{kH}$ | 0,310 | 0,503 | 0,855 | 1,685 | 1,760 | 2,230 |
| $\log \frac{k\Sigma}{kH}$ | -0,508 | -0,298 | -0,068 | 0,227 | 0,246 | 0,268 |
| (33) | +0,373 | +0,227 | +0,062 | -0,170 | -0,197 | -0,268 |

TABLEAU VIII

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE RELATIVES DES PHENOXYTRIBUTYLETAINS SUBSTITUES AVEC LE DIMETHYLPHENYLSILANE

Nous obtenons, encore, une très bonne relation linéaire entre les constantes σ de HAMMETT et le logarithme des rapports des constantes de vitesse :

$$\log \frac{k\Sigma}{kH} = -1,323\ \sigma - 0,0027$$

$$(r = 0,9995)$$

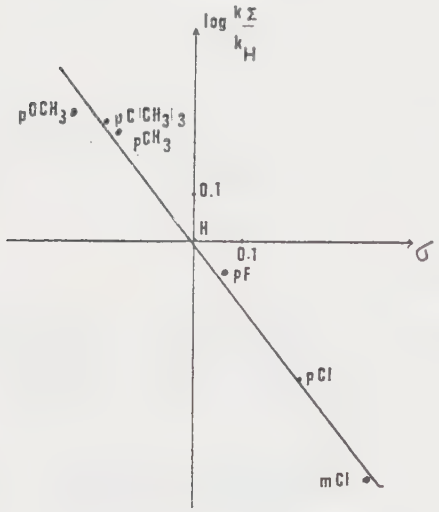



fig. 10

Evolution des constantes de vitesse relatives des phénoxytributylétains substitués en fonction des constantes σ de HAMMETT

La valeur et le signe de la constante deréaction ($\rho = -1,323$) suggerent une charge partielle positive $\delta^+$ sur l'atome d'oxygène dans l'état de transition.

## III - EFFETS DE SUBSTITUANT SUR L'ETAIN

### 1/ Synthèses des méthoxydiméthylphénylétains substitués

Pour réaliser cette étude, nous avons été amenés à synthétiser une série de composés du type :

Comme pour les alcoxytriméthylétains (chapitre I), ces composés ont été synthétisés par réaction d'échange entre les bromures

de diméthylphénylétains substitués et le méthoxytributylétain :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + \Sigma\text{-}C_6H_4\text{-}Sn(CH_3)_2Br \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + \Sigma\text{-}C_6H_4Sn(CH_3)_2OMe$$

Les bromures de diméthylphénylétains substitués ont été obtenus par bromodémétallation des composés $(\Sigma\text{-}C_6H_4)_2Sn(CH_3)_2$ (36), eux-mêmes obtenus par voie magnésienne à partir du dichlorure de diméthylétain.

Quelques caractéristiques de ces composés sont résumées dans le tableau IX.

| | Rdt % | Eb°C | $\nu_a$ SnOC (IR) $cm^{-1}$ ($CCl_4$) | $(CH_3)_2Sn$ (RMN) ($CCl_4$) | $-OCH_3$ (RMN) ($CCl_4$) |
|---|---|---|---|---|---|
| pCl | 83 | - | 1064 | 0,59 | 3,39 |
| pF | 88 | 86-90/0,3 | 1070 | 0,54 | 3,41 |
| H | 85 | 70-5 /0,15 | 1070 | 0,52 | 3,50 |
| $pCH_3$ | 70 | - | 1065 | 0,48 | 3,38 |
| $pOCH_3$ | 55 | - | 1035 | 0,46 | 3,38 |

TABLEAU IX

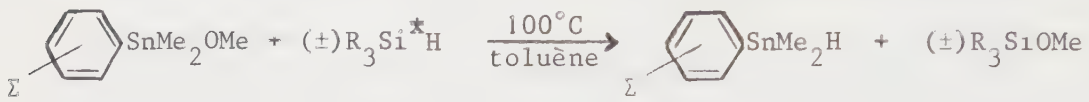
CARACTERISTIQUES DE METHOXYDIMETHYLPHENYLETAINS SUBSTITUES

Lorsqu'on mélange les deux réactifs, on assiste à un échauffement du milieu ; après refroidissement, on ajoute une petite quantité de pentane qui facilite la précipitation du méthoxydiméthylphénylétain substitué, que l'on filtre rapidement sous atmosphère de gaz inerte.

Ces composés présentent des températures de fusion basses et peu franches (décomposition) et sont très instables à l'humidité. Pour $\Sigma$ = H et pF nous avons pu cependant les obtenir par distillation sous vide. Il semble ici aussi, que les possibilités d'autoassociation des méthoxydiméthylphényl-étains substitués soient responsables des déplacements d'équilibre dans le sens observé.

## 2/ Mise en évidence de la réaction d'échange

Nous avons opposé ces différents alcoxyétains à l'α-napthyl-méthylphénylsilane racémique et obtenu les produits de la réaction d'échange :




| Σ | conditions | rendement en alcoxysilane |
|---|---|---|
| pCl | 100°C 14 h | 90 % |
| pF | 100°C 14 h | 90 % |
| H | 100°C 14 h | 88 % |
| $pCH_3$ | 100°C 14 h | 40 % |
| $pOCH_3$ | 100°C 14 h | 30 % |

Nous avons préparé par ailleurs, les hydrures de diméthylphényl-étains substitués en réduisant les alcoxyétains correspondants par l'hydrure de lithium-aluminium et vérifié que les produits synthétisés par cette voie correspondaient bien aux hydrures obtenus par la réaction d'échange.

Les faibles rendements observés pour Σ = $pCH_3$ et $pOCH_3$ sont justifiés par l'instabilité thermique des alcoxyétains correspondants ; le tableau ci-dessous indique les pourcentages approximatifs (déduits des spectres RMN) de décomposition des hydrures et des alcoxyétains placés à 100°C dans le toluène :

| | % décomposition en 6 h | | % décomposition en 14 h | |
|---|---|---|---|---|
| | hydrures | alcoxy | hydrures | alcoxy |
| pCl | 5 | 3 | 10 | 10 |
| pF | 5 | 3 | 10 | 10 |
| H | 5 | 3 | 10 | 10 |
| $pCH_3$ | 5 | 30 | 10 | 100 |
| $pOCH_3$ | 5 | 50 | 10 | 100 |

### 3/ Etude des effets de substituant

Il n'était pas possible de doser les composés organostanniques directement par CPV, aussi avons-nous déterminé les constantes de vitesse absolues pour chaque composé, en suivant l'évolution de la réaction en infrarouge (disparition de la bande $\nu(SiH)$ de l'α-napthylméthylphénylsilane) avec le toluène comme solvant. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau X.

| θ°C | Σ | M. | $(\pm)R_3Si^{*}H$ M. | $k_2 \times 10^2$ $M.^{-1}$ $minutes^{-1}$ | r | ordonnée à l'origine |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100±0,1 | pCl | 0,100 | 0,100 | 1,08 | 0,99945 | +0,0005 |
| 100±0,1 | pF | 0,100 | 0,100 | 1,65 | 0,9993 | -0,0015 |
| 100±0,1 | H | 0,100 | 0,100 | 2,10 | 0,9997 | -0,0028 |
| 100±0,1 | $pCH_3$ | 0,100 | 0,100 | 2,08 | 0,9850 | +0,0087 |

TABLEAU X

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DES METHOXYDIMETHYL-PHENYLETAINS SUBSTITUES AVEC $(\pm)R_3Si^{*}H$

La cinétique, pour Σ = $pOCH_3$, n'a pas été réalisée par suite de l'extrême instabilité de l'alcoxyétain de départ.

Nous avons ensuite relié le logarithme des rapports des constantes de vitesse aux constantes σ de HAMMETT (tableau XI et fig. 11).

| Σ | pCl | pF | H | $pCH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $\log \frac{k\Sigma}{kH}$ | -0,288 | -0,104 | 0 | -0,004 |

TABLEAU XI

CONSTANTES DE VITESSE RELATIVES DES METHOXYDIMETHYL-PHENYLETAINS SUBSTITUES AVEC $R_3Si^{*}H$

Soit $\log \frac{k\Sigma}{kH} = -0,870\ \sigma \quad -0,06 \quad (r = 0,960)$

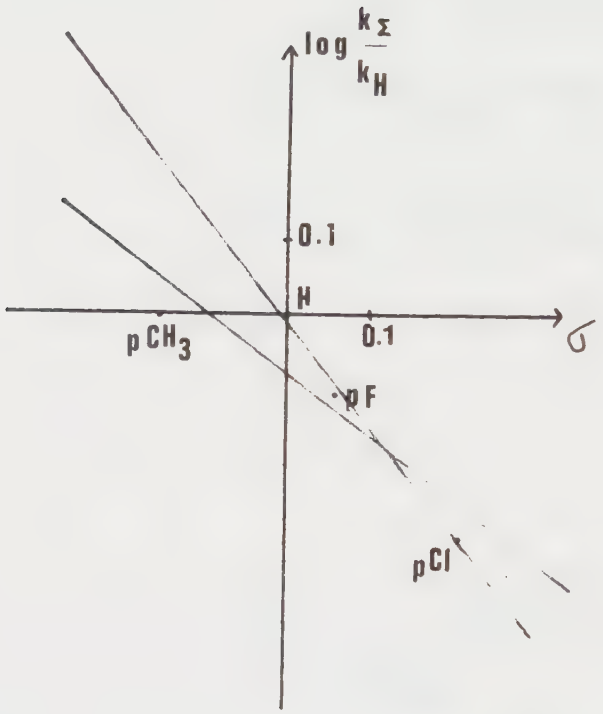



fig. 11

Evolution des constantes de vitesse relatives des méthoxy-diméthylphénylétains substitués en fonction des constantes σ de HAMMETT

La constante de vitesse observée dans le cas où $\Sigma = pCH_3$ est minorée par la décomposition thermique de l'alcoxyétain de départ, qui diminue régulièrement la concentration de ce dernier. Si on considère que ce point ($\Sigma$ $pCH_3$) n'est pas représentatif on obtient une constante de réaction $\rho = -1,30$. De toute façon, le signe de cette constante de réaction suggère qu'au niveau de l'état de transition l'atome d'étain supporte une charge partielle positive $\delta^+$ relativement importante.

## IV - MESURE DES EFFETS STERIQUES AU NIVEAU DE L'ATOME D'OXYGENE

Pour évaluer l'influence des effets stériques, nous avons opposé au diméthylphénylsilane différents alcoxytributylétains, synthétisés par les voies habituelles (13) :

### 1/ Mise en évidence de la réaction d'échange

Les coefficients de réponse nécessaires à l'étude cinétique ont été déterminés à partir des alcoxysilanes synthétisés par la réaction d'échange Sn-O/SiH.

| R | Conditions | rendement en alcoxysilane |
|---|---|---|
| Me | 100°C 16 h | 90 % |
| Et | 100°C 16 h | 85 % |
| nPr | 100°C 20 h | 91 % |
| nBu | 100°C 20 h | 89 % |
| iPr | 100°C 130 h | 83 % |

Afin d'obtenir des alcoxysilanes exempts d'hydrure de tributylétain nous avons traité les fractions correspondantes avec du tétrachlorure de carbone.

### 2/ Etude des effets de substituant

Nous avons déterminé les constantes de vitesse relatives $\frac{kR}{kMe}$ par la méthode des cinétiques de compétition en dosant par CPV les alcoxysilanes obtenus.

Les valeurs des rapports $\frac{k\ nPr}{kMe}$ , $\frac{k\ nBu}{kMe}$ et $\frac{k\ iPr}{kMe}$ étant trop

faibles pour pouvoir être déterminées directements, par CPV, nous avons pris le substituant Et comme référence en considérant que :

$$\frac{kR}{kMe} = \frac{kR}{kEt} \times \frac{kEt}{kMe}$$

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau XII :

| R | Me | Et | nPr | nBu | iPr |
|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma^*$ | 0 | -0,100 | -0,115 | -0,130 | -0,200 |
| Es | 0 | -0,07 | -0,36 | -0,39 | -0,49 |
| $\frac{kR}{kMe}$ | 0 | 0,216 | 0,0965 | 0,105 | $5,6 \times 10^{-3}$ |
| $\log \frac{kR}{kMe}$ | 0 | -0,665 | -1,012 | -0,970 | -2,250 |
| $\log \frac{kR}{kMe} - \rho^* \sigma^*$ | 0 | -0,795 | -1,161 | -1,139 | -2,310 |

TABLEAU XII

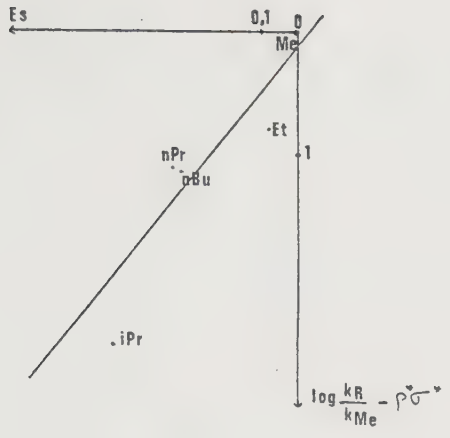
CONSTANTES DE VITESSE RELATIVES DES ALCOXYTRIBUTYLETAINS AVEC LE DIMETHYL-PHENYLSILANE

On observe que plus le groupement R est donneur d'électron, plus la réactions est ralentie ; compte tenu des résultats obtenus à partir des phénoxytributylétains substitués (accélation par les groupements donneurs) cette séquence reflète donc essentiellement les effets stériques des groupements R

Si on considère que la constante de réaction définie par HAMMETT ($\rho$) est probablement peu différente de cette définie par TAFT ($\rho^*$) (37), la résolution de l'équation $\log \frac{kR}{kMe} = \rho^* \sigma^* + sEs$, se simplifie notablement.

Dans le cas étudié, nous obtenons : $\rho \simeq \rho^* = -1,3$

soit : $\log \frac{kR}{kMe} - \rho^* \sigma^* = (3,75 \pm 0,40)Es - 0,13$ (fig. 12) ($r = 0,864$)




Cette valeur de s, bien que peu précise, confirme la très grande importance des effets stériques au niveau de l'état de transition ; ces effets controlent la réaction car le produit $\rho^* \sigma^*$ est toujours très inférieur au produit sEs. Il faut noter que ces résultats sont en accord avec les observations de K. ITOI et S. KUMANO (4).

fig. 12

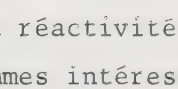
Evolution des constantes de vitesse relatives des alcoxytributylétains en fonction des constantes Es de TAFT

*CONCLUSION*

L'ensemble de cette étude nous permet d'envisager un état de transition dans lequel l'atome de silicium porte une charge partielle négative, l'atome d'oxygène et l'atome d'étain des charges partielles positives. L'importance des constantes de réaction ρ indique le caractère polaire de l'état de transition. Quand ils doivent être envisagés les effets stériques sont toujours plus importants que les effets électroniques, et ce sont eux qui contrôlent l'étape déterminante de la réaction.

# CHAPITRE IV

## RELATION BASICITE-REACTIVITE

Après avoir étudié la réactivité des composés du type $Bu_3SnO$  et $SnMe_2OMe$, nous nous sommes intéressés à l'influence des substituants Σ sur la basicité de ces alcoxyétains.

En effet, nous venons de montrer que l'atome d'oxygène des alcoxyétains (ainsi que l'atome d'étain) est porteur d'une charge positive partielle dans l'état de transition ; d'autre part, nous avons établi que l'atome de silicium du silane supporte, quant à lui, une charge partielle négative. Ces résultats suggèrent un tansfert des électrons non liants de l'oxygène vers le silicium. Il était intéressant d'évaluer la disponibilité des doublets de l'oxygène par voie physicochimique et par la suite de la relier à la réactivité des alcoxyétains.

De nombreux travaux ont été consacrés aux alcoxyétains $R_3SnOR'$ mais aucune étude systématique de la basicité de ces composés en fonction de la nature des substituants n'a été réalisée. On peut simplement noter qu'une évaluation des basicités relatives par IR de $Bu_3SnOMe$ et $Bu_3SnOPh$ a été décrite (38) mais elle reflète simplement la superposition des effets électroniques et stériques des substituants R'.

Nous avons étudié en IR la basicité de deux séries homologues d'alcoxyétains :

- les phénoxytributylétains substitués permettent de relier la disponibilité des doublets de l'oxygène à l'effet électronique du substituant indépendamment de toute influence stérique.

- les méthoxydiméthylphénylétains substitués pour évaluer la transmission des effets électroniques par l'atome d'étain

## I - METHODE D'ETUDE DE LA BASICITE

Le spectre d'absorption infrarouge du méthanol en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone présente dans la région des vibrations de valence ν(OH), une seule bande due au vibrateur OH libre. Si l'on introduit dans cette solution un composé A, accepteur de proton, l'intensité de la bande diminue et il apparaît une seconde absorption de plus basse fréquence due à la vibration de cet oscillateur engagé dans la liaison hydrogène. JOESTEN et DRAGO (39) ont montré que l'abaissement de fréquence Δν était proportionnel à la variation d'enthalpie ΔH qui accompagne la formation de la liaison hydrogène, donc à la basicité de l'accepteur de proton. En fait, cette relation n'est pas générale, mais cependant valable, lorsqu'on compare entre elles les associations entre des accepteurs de proton homologues et un donneur de proton particulier (40 à 42).

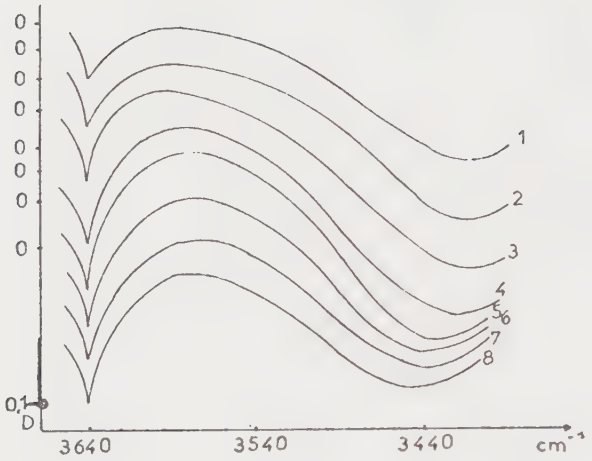
Nous avons utilisé les abaissements de fréquence Δν de la ν(OH) du méthanol provoqués par l'association avec les alcoxyétains afin d'évaluer la basicité de ces composés :

$$R_3Sn\text{-}OR' + MeOH \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} R_3Sn\text{-}O\overset{R'}{\underset{H\text{----}OMe}{}}$$

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 1/ Phénoxytributylétains substitués

La variation de ν(OH) du méthanol pour les mélanges alcoxyétains -tétrachlorure de carbone-méthanol est représentée par la figure 13 :




VARIATION DE $\nu$(OH) DU METHANOL
pour les PHENOXYTRIBUTYLETAINS substitués
1 : p$OCH_3$ 2 : p$C(CH_3)_3$ 3 : p$CH_3$ 4 : H 5 : pF
6 : pCl 7 : pBr 8 : mCl

FIGURE 13

les abaissements de fréquence obtenus sont consignés dans le tableau XIII (la reproductibilité des maximums d'absorptions est de ± 2 $cm^{-1}$ pour la bande associée).

| Σ | $\Delta\nu cm^{-1}$ | Σ | $\Delta\nu cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| mCl | 188 | H | 213 |
| pBr | 198 | p$CH_3$ | 222 |
| pCl | 200 | p$C(CH_3)_3$ | 222 |
| pF | 209 | p$OCH_3$ | 227 |

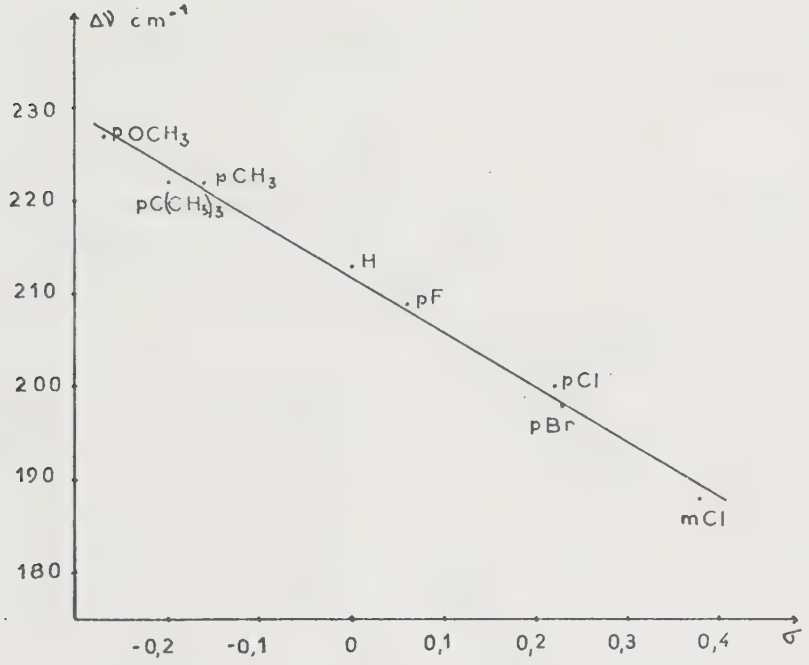
TABLEAU XIII

ABAISSEMENT DE FREQUENCE $\Delta\nu cm^{-1}$ DU METHANOL
POUR LES PHENOXYTRIBUTYLETAINS SUBSITUTES

concentration en composé : 0,49 M
" " méthanol: 0,06-0,07 M
épaisseur de cellule : 1;4 mm

Nous avons relié la valeur ($\Delta\nu$ $cm^{-1}$) de l'abaissement de fréquence aux valeurs des constantes $\sigma$ de HAMMETT des substituants fixés sur le noyau aromatique : on obtient une très bonne relation linéaire entre ces deux paramètres (fig. 14) :

$$\Delta\nu(cm^{-1}) = -(58,6 \pm 2,3)\sigma + 211,7 \qquad (r = 0,996)$$




VARIATIONS DE $\Delta\nu$ DU METHANOL
pour les PHENOXYTRIBUTYLETAINS substitués
en fonction des constantes $\sigma$ de Hammet

FIGURE 14

Lorsque l'autoassociation du donneur de proton est négligeable seul l'équilibre :

$$\underset{\text{donneur}}{D} + \underset{\text{accepteur}}{A} \overset{K}{\rightleftharpoons} \underset{\text{complexe}}{C}$$

est à considérer (43).

$$K = \frac{\{C\}}{\{A\}\ \{D\}}$$

$\{D\} = \{D_0\} - \{C\}$

$\{D_0\}$ = concentration initiale du donneur de proton

$\{A\} = \{A_0\} - \{C\}$

$\{A_0\}$ = concentration initiale de l'accepteur de proton

comme $\{A_0\} \gg \{D_0\}$ $\qquad K' = K\{A_0\} \simeq \frac{\{C\}}{\{D\}}$

Si la détermination des valeurs des constantes d'équilibre demande une étude plus approfondie (44) le rapport de ces constantes (basicité relative) pour un substituant $\Sigma$ et pour H peut être obtenu en effectuant le rapport des absorbances correspondantes*.

$$K'_\Sigma = K_\Sigma\{A_0\}_\Sigma = \frac{\frac{d\{C_\Sigma\}}{\varepsilon_1 x l}}{\frac{d\{D_\Sigma\}}{\varepsilon_2 x l}}$$

$\varepsilon_1$ : coefficient d'extinction moléculaire de la vibration $\nu$(OH) associée

$\varepsilon_2$ : coefficient d'extinction moléculaire de la vibration $\nu$(OH) libre

$d\{C_\Sigma\}$ : absorbance de la vibration $\nu$(OH) associée pour le substituant $\Sigma$

$d\{D_\Sigma\}$ : absorbance de la vibration $\nu$(OH) libre pour le substituant $\Sigma$

On peut admettre que le coefficient d'extinction moléculaire de la vibration $\nu$(OH) libre est constant. D'autre part, bien que le coefficient relatif à la vibration associée dépende de $\Delta\nu$, sa valeur peut être considérée comme constante, compte tenu du fait que $\Delta\nu_H - \Delta\nu_\Sigma$ est faible.

* *Les variations $\Delta\Delta\nu$(OH) associées étant assez faibles, on peut estimer que le recouvrement éventuel des bandes libres et associées est toujours le même.*

Dans ces conditions, on peut écrire :

$$K'_H = K_H\{A_0\}_H = \frac{\frac{d\{C_H\}}{\varepsilon_1 x l}}{\frac{d\{D_H\}}{\varepsilon_2 x l}}$$

D'autre part, comme $\{A_0\}_H = \{A_0\}_\Sigma$ et que les spectres sont enregistrés sous la même épaisseur, on tire :

$$\frac{K'_\Sigma}{K'_H} = \frac{K_\Sigma}{K_H} = \frac{\frac{d\{C_\Sigma\}}{d\{D_\Sigma\}}}{\frac{d\{C_H\}}{d\{D_H\}}}$$

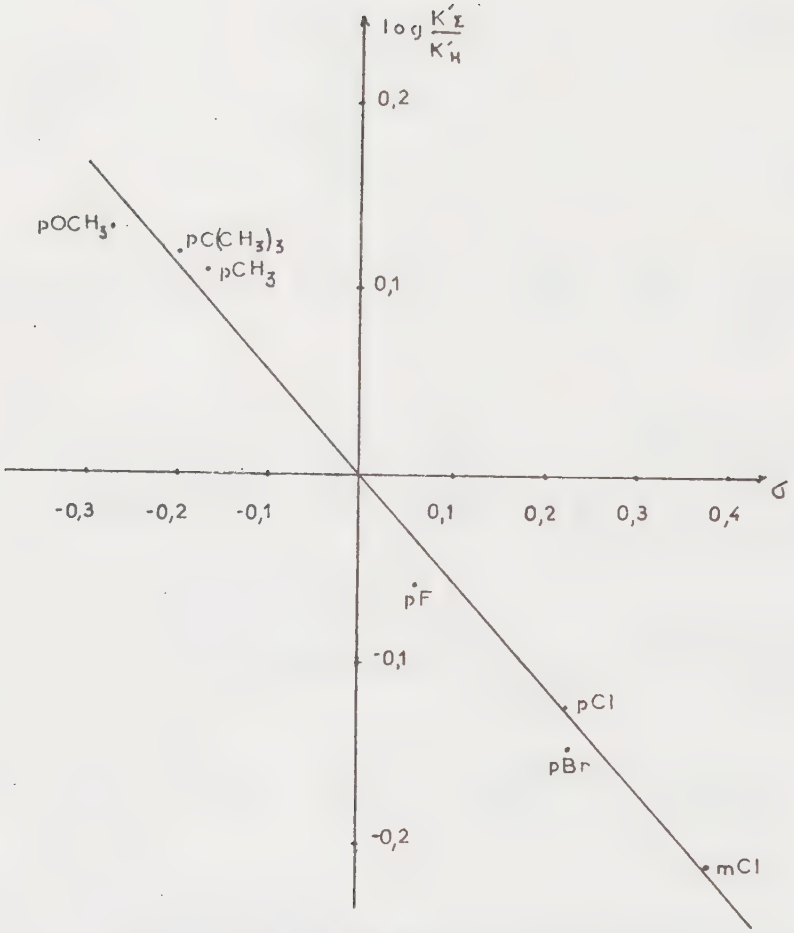
Le logarithme de ce rapport (tableau XIV), donne une très bonne relation linéaire avec les constantes σ de HAMMETT (fig. 15)

$$\log \frac{K'_\Sigma}{K'_H} = -0,55\sigma - 0,002 \qquad (r = 0,997)$$

| Σ | $\log \frac{K'(\Sigma)}{K'(H)}$ | Σ | $\log \frac{K'(\Sigma)}{K'(H)}$ |
|---|---|---|---|
| mCl | -0,21 | H | 0 |
| pBr | -0,15 | $pCH_3$ | 0,11 |
| pCl | -0,12 | $pC(CH_3)_3$ | 0,12 |
| pF | -0,065 | $pOCH_3$ | 0,13 |

TABLEAU XIV

BASICITE RELATIVE DES PHENOXYTRIBUTYLETAINS SUBSTITUES




EVOLUTION DE LA BASICITE RELATIVE

des PHENOXYTRIBUTYLETAINS substitués

en fonction des constantes σ de Hammet

FIGURE 15

La valeur de ρ indique une variation assez importante de la disponibilité des doublets de l'oxygène en fonction de l'effet électronique du substituant lié au noyau aromatique.

D'autre part, nous avons essayé de déterminer l'influence de ces substituants sur le déplacement de la vibration $\nu_I$(SnOC) dans un

solvant donneur de proton comme $HCBr_3$. Les résultats sont représentés dans le tableau XV. Le toluène (solvant de référence) et le bromoforme (solvant donneur) ont été choisis parce qu'ils ne présentent pas d'absorption notable dans la région étudiée.

| Σ | $\nu cm^{-1}$ toluène | $\nu cm^{-1}$ $HCBr_3$ | $\Delta\nu cm^{-1}$ | Σ | $\nu cm^{-1}$ toluène | $\nu cm^{-1}$ $HCBr_3$ | $\Delta\nu cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mCl | 1270 | 1267 | 3 | H | 1261 | 1257 | 4 |
| pBr | 1275 | 1272 | 3 | $pCH_3$ | 1257 | 1254 | 3 |
| pCl | 1273 | 1268 | 5 | $pC(CH_3)_3$ | 1262 | 1259 | 3 |
| pF | 1275 | 1272 | 3 | $pOCH_3$ | 1230 | 1228 | 2 |

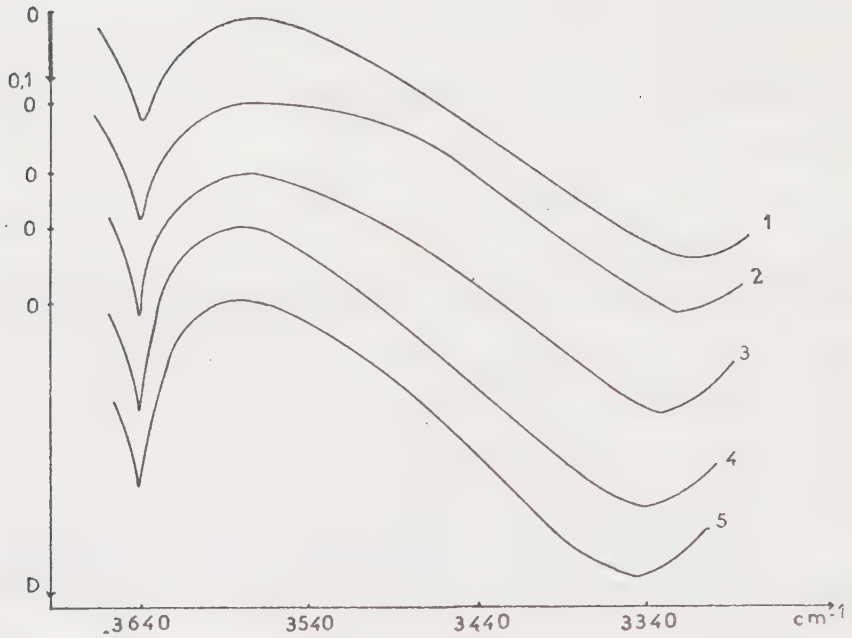
TABLEAU XV

FREQUENCES DES VIBRATIONS ν(Sn-OC) DES PHENOXYTRIBUTYLETAINS SUBSTITUES, DANS LE TOLUENE ET LE BROMOFORME

On constate d'une part, qu'il n'y a pas de relation simple entre la fréquence $\nu_I$(SnOC) et l'effet électronique du substituant et d'autre part que l'abaissement de fréquence observé, qui devrait refléter la basicité des espèces, n'est pas significatif. En fait, $\nu_I$(SnOC) résulte du couplage entre une vibration ν(SnOC) et une vibration du cycle benzénique et le fait de substituer différemment le noyau benzénique peut modifier ce couplage (45)

2/ Méthoxydiméthylphénylétains substitués

La variation ν(OH) du méthanol pour les mélanges alcoxyétains-tétrachlorure de carbone-méthanol est représentée sur la figure 16. Les abaissements de fréquences correspondants sont consignés dans le tableau XVI.




VARIATION DE $\nu$ (OH) DU METHANOL
pour les METHOXYDIMETHYLPHENYLETAINS
SUBSTITUES

1 : $pOCH_3$ 2 : $pCH_3$ 3 : H 4 : pF 5 : pCl

FIGURE 16

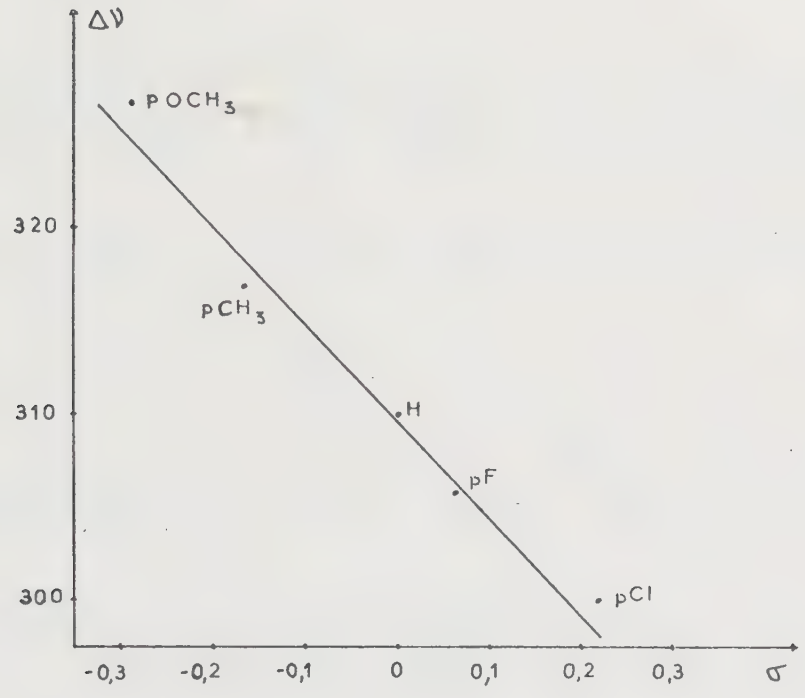
| $\Sigma$ | pCl | pF | H | $pCH_3$ | $pOCH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta\nu cm^{-1}$ | 300 | 306 | 310 | 317 | 327 |

Tableau XVI

ABAISSEMENT DE FREQUENCE $\Delta\nu cm^{-1}$ DU METHANOL POUR LES METHOXYDIMETHYLPHENYLETAINS SUBSTITUES

concentration en composés : 0,485 M
" " méthanol : 0,07 M
épaisseur de cellule : 1,4 mm

Comme précédemment, nous obtenons une bonne relation linéaire entre l'abaissement de fréquence et les constantes σ de HAMMETT (fig. 17)




VARIATIONS DE Δν DU METHANOL
pour les METHOXYDIMETHYLPHENYLETAINS substitués
en fonction des constantes σ de Hammet

FIGURE 17

$$\Delta\nu \text{ cm}^{-1} = (-52,5 \pm 3,2)\sigma + 310,4 \qquad (r = 0,982)$$

Il faut remarquer que la basicité du méthoxydiméthyl-phénylétain est sensiblement égale à celle du méthoxytributylétain ($\Delta\nu = 329$ cm$^{-1}$). La contribution de deux groupements méthyles et d'un phényle serait donc identique à celle de trois butyles (compensation des effets stériques et électroniques). D'autre part, la réactivité de

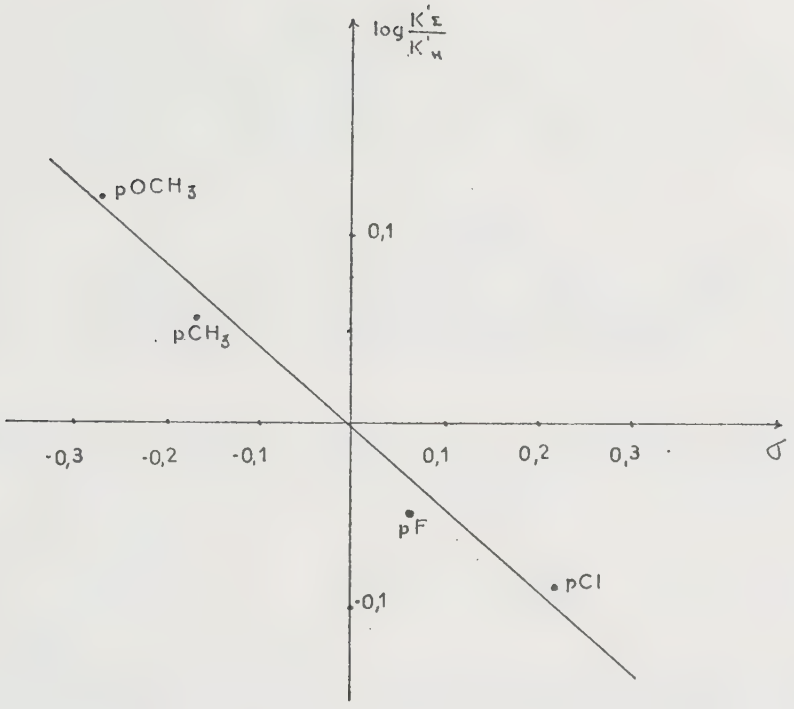
ces deux alcoxyétains est la même vis-àvis de (±)$R_3Si^*H$ (chapitre II et III).

Comme précédemment, il existe une bonne corrélation entre le logarithme du rapport des constantes d'équilibre et les constantes de HAMMETT (tableau XVII et fig. 18).

| Σ | pCl | pF | H | $pCH_3$ | $pOCH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\log \frac{K'(\ )}{K'(H)}$ | -0,086 | -0,050 | 0 | 0,054 | 0,120 |

TABLEAU XVII

BASICITE RELATIVE DES METHOXYDIMETHYLPHENYLETAIN SUBSTITUES




EVOLUTION DE LA BASICITE RELATIVE
des METHOXYDIMETHYLPHENYLETAINS substitués
en fonction des constantes σ de Hammet

FIGURE 18

$$\log \frac{K'\Sigma}{K'H} = -0,45\ \sigma - 0,005 \qquad (r = 0,983)$$

Le rapport des constantes d'équilibre est un peu moins sensible aux effets de substituants dans le cas des méthoxydiméthylphénylétains ($\rho = 0,45$) que celui des phénoxytributylétains ($\rho = 0,55$). Cette différence est due au phénomène d'écran crée par l'atome d'étain.

Parallèlement, nous avons effectué une étude des spectres RMN des méthoxydiméthylphénylétains substitués, qui montre que le déplacement chimique des groupements méthyles liés à l'atome d'étain évolue régulièrement avec l'influence électronique du substituant (tableau XVIII).

| Σ | pCl | pF | H | $pCH_3$ | $pOCH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ppm | 0,590 | 0,545 | 0,522 | 0,476 | 0,457 |

TABLEAU XVIII

DEPLACEMENT CHIMIQUE DES METHYLES LIES A L'ETAIN DANS LES METHOXYDIMETHYLPHENYLETAINS SUBSTITUES

On observe également une bonne corrélation entre le déplacement chimique et les constantes σ de HAMMETT.

$$\delta(ppm) = (0,273 \pm 0,026)\sigma + 0,526 \qquad (r = 0,998)$$

DAILEY et SHOOLEY (46) ont montré qu'il existait une relation entre le déplacement chimique d'un méthyle et l'électronégativité du groupement fixé à ce méthyle. On peut ainsi envisager une variation de l'électronégativité, donc du pouvoir inductif du métal, quand on substitue différemment le noyau benzénique. En particulier, lorsque l'on passe d'un substituant pCl à un substituant $pOCH_3$, la RMN indique une augmentation de l'effet inductif du métal qui tend à repousser les électrons de la liaison $^-Sn-O-R$ vers l'oxygène et par conséquent, à augmenter la disponibilité des doublets de l'oxygène ; on observe alors une augmentation de la basicité de l'alcoxyétain correspondant.

## III - RELATION BASICITE-RELATIVITE

L'étude que nous venons de réaliser indique que la basicité des alcoxyétains augmente quand on passe d'un substituant attracteur à un substituant donneur d'électrons ; or nous avons observé le même phénomène pour les vitesses de réaction des phénoxytributylétains avec le diméthylphénylsilane et des méthoxydiméthylphénylétains substitués avec l'α-naphthylméthylphénylsilane.

Nous avons alors relié directement la réactivité de ces alcoxyétains à leurs basicités.

## 1/ Phénoxytributylétains substitués

Constantes d'équilibre relatives $\log \frac{K\Sigma}{KH} = -0,55\ \sigma$

Constantes de vitesse relatives $\log \frac{k\Sigma}{kH} = -1,323\ \sigma$

soit : $\log \frac{k\Sigma}{kH} = 2,41 \times \log \frac{K\Sigma}{KH}$ (fig. 19)

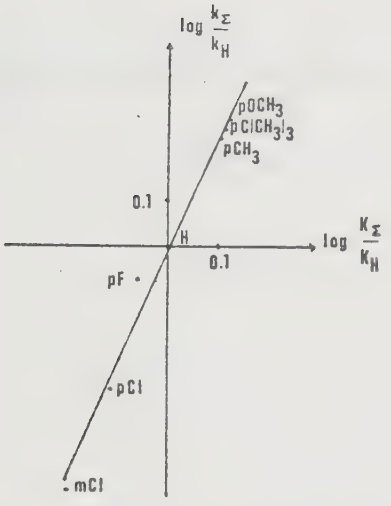



fig. 19
Relation basicite-réactivité pour les phénoxytributyletains substitués

De même, nous avons relié le rapport des constantes de vitesse aux abaissements des fréquences ($\Delta\nu \cdot cm^{-1}$).

$$\log \frac{k\Sigma}{kH} = (+ 2,26 \ . \ 10^{-2})\Delta\nu - 4,77$$

Ainsi, à partir de la détermination de la basicité d'un phénoxytributylétain substitué, on peut déterminer sa vitesse de réaction relative. A titre d'exemple, pour $\Sigma$ = Br, nous obtenons $\log \frac{K\Sigma}{KH} = - 0,301$. Rappelons que cette valeur n'avait pu être déterminée directement par suite de l'invention des réactions secondaires.

## 2/ Méthoxydiméthylphénylétains substitués

Constantes d'équilibre relatives : $\log \frac{K\Sigma}{KH} = - 0,45\ \sigma$

Constantes de vitesse relatives : $\log \frac{k\Sigma}{kH} = - 1,30\ \sigma$

(sans tenir compte de la valeur obtenue pour $\Sigma = CH_3$)

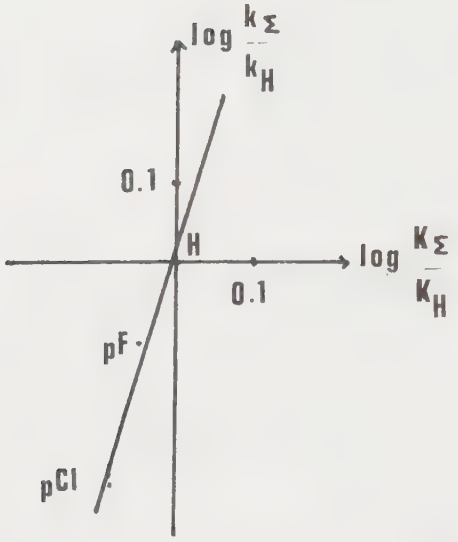



fig. 20

Relation basicité-réactivité pour les méthoxydiméthylphénylétains substitués

soit :

$$\log \frac{k\Sigma}{k_H} = 2{,}89 \log \frac{K\Sigma}{KH} \quad \text{(fig. 20)}$$

Nous obtenons également,

$$\log \frac{k\Sigma}{k_H} = (2{,}48 \cdot 10^{-2})\Delta\nu \text{ cm}^{-1} - 7{,}7$$

On peut ainsi prévoir la réactivité des alcoxyétains pour $\Sigma = CH_3$ et pour $\Sigma = OCH_3$, qui n'avait pu être déterminée directement à cause de l'instabilité thermique de ces composés.

*CONCLUSION*

La réactivité des alcoxyétains vis-à-vis des composés à liaison SiH peut être parfaitement reliée avec la disponibilité des électrons non liants de l'oxygène.

# CHAPITRE V

# M E C A N I S M E

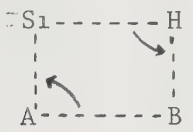
## RAPPEL DES DONNEES EXPERIMENTALES ACQUISES

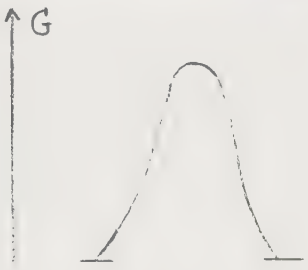
- rétention de configuration au niveau de l'atome de silicium
- $v = k_{observé}\{SiH\}\{SnOR\}$
- $\Delta S^{\ddagger} = -32$ u.e
- $kH_{/kD} = 1,64$ à 25°C
- état de transition polaire :
  - atome de silicium $\delta^-$
  - atome d'oxygène $\delta^+$
  - atome d'étain $\delta^+$
- important effet stérique du groupe lié à l'oxygène
- excellente corrélation basicité-réactivité des alcoxyétains.

La discussion du mécanisme de l'échange nous amènera à considérer successivement une réaction en une seule étape, puis l'éventualité d'un intermédiaire silicié pentacoordonné.

## I - REACTION D'ECHANGE EN UNE SEULE ETAPE

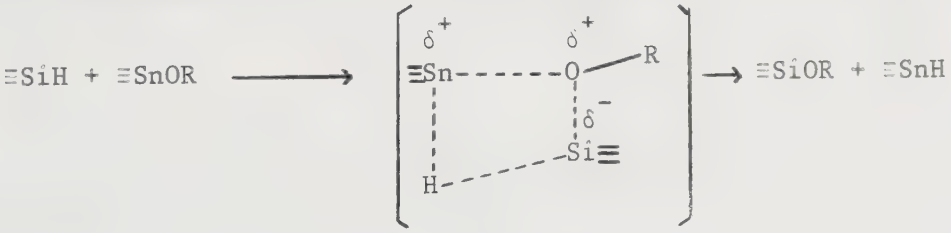
Ce mécanisme noté SNi-Si par SOMMER se conçoit très bien avec des composés à liaison SiH car l'atome d'hydrogène, très mauvais partant, peut bénéficier de l'assistance électrophile de la molécule effectuant la substitution nucléophile (8). Il correspond à une rétention de configuration au niveau du Si*




(faute de valeurs précises, on situera, dans tous les cas, les produits au même niveau énergétique que les réactants).

Au premier abord, toutes les données expérimentales sont en accord avec un tel mécanisme ; l'état de charge du complexe activé montre, d'autre part, que l'établissement de la liaison O-Si précède celui de la liaison SnH ;



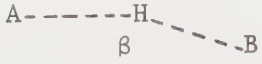

La réaction débute par le passage d'un doublet non liant de l'oxygène vers l'orbitale d vide du silicium, et par suite de la polarisabilité de la liaison Sn-O, l'atome d'étain acquiert un caractère positif.

La valeur de l'effet isotopique peut paraître faible pour un tel mécanisme ; mais plusieurs données sont à considérer :

- $\frac{kH}{kD}$ maximum ≃ 4,5 (valeur calculée à partir de la différence des énergies au point zéro (47))

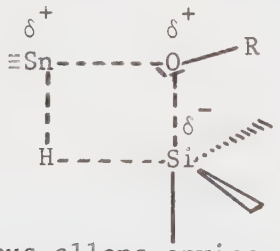
- les effets isotopiques mesurés avec les silanes sont en général faibles (1,2 - 1,5) (48) ; seule la valeur rencontrée au cours de l'ozonolyse de $R_3SiH$ est très élevée : 6,9 (48).

- l'intervention d'un mécanisme cyclique minore vraisemblablement l'effet isotopique observé. En effet, en série carbonée, MORE O'FERRAL a déterminé l'influence de l'angle et montré que $\frac{kH}{kD}$ décroit régulièrement avec β (22) :



| β | $kH/kD$ |
|---|---|
| 180° | 7,9 |
| 150° | 6,2 |
| 120° | 3,0 |
| 90° | 1,7 |

En conclusion, tous nos résultats sont en accord avec un mécanisme du type SNi-Si et on peut donner une image de l'état detransition d'un tel processus :
géométrie d'une pseudo-bipyramide trigonale avec attaque des doublets de l'oxygène en position axiale et transfert de l'hydrogène en position équatoriale grâce à l'assistance électrophile de l'étain :



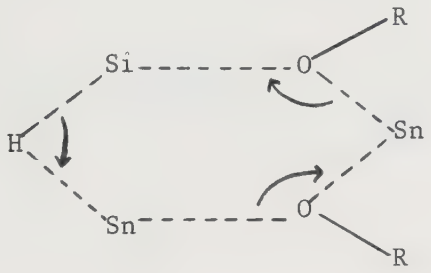

Cependant, nous allons envisager d'autres mécanismes faisant intervenir un intermédiaire silicié pentacoordonné ($sp^3d$) et ceci, pour deux raisons essentielles :

- le mécanisme SNi-Si est actuellement contesté par certains auteurs auteurs (49)

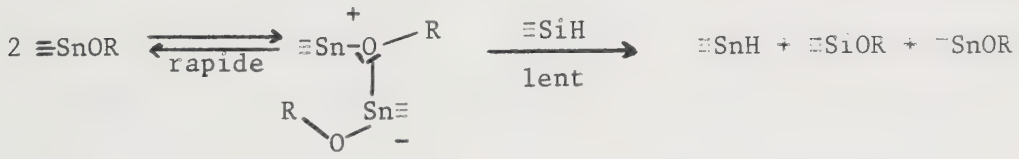
- le parallèlisme réactivité-basicité suggère qu'un complexe du type acide-base peut fort bien intervenir.

Remarque

Un mécanisme passant par un état de transition à 6 centres, très favorable géométriquement, ne peut être exclu à priori :



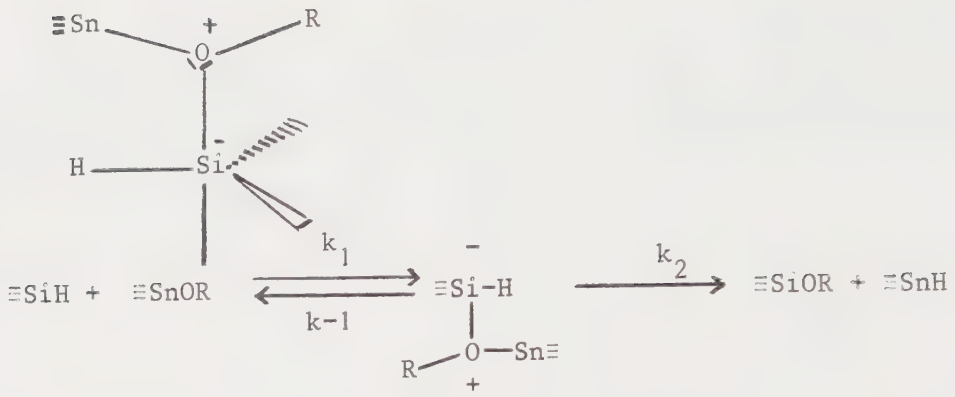

En effet, certains alcoxyétains existent, en solution, sous forme dimère (14) ; on pourrait donc imaginer :




Cependant, l'équation cinétique permet de rejeter un tel mécanisme car, malgré la régénération dans le milieu d'une mole d'alcoxyétain, on devrait observer un ordre 2 en alcoxyétain (50).

## II - REACTION D'ECHANGE AVEC INTERMEDIAIRE SILICIE PENTACOORDONNEE

Ce type de réaction correspond à un processus en deux étapes avec un complexe intermédiaire du type $sp_3d$, probablement de géométrie bipyramide trigonale :




avec $v = k_{observé}\{SiH\}\{SnOR\}$

$$k_{obs.} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}$$ (approximation de l'état stationnaire)

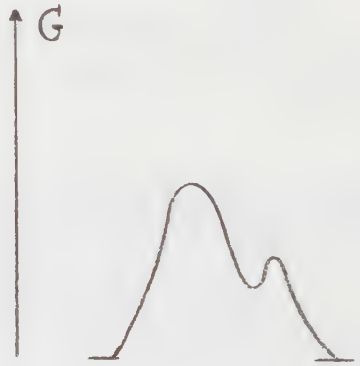
Plusieurs possibilités doivent être examinées suivant les valeurs relatives de $k_1$, $k_{-1}$ et $k_2$ :

1/ Mécanismes limites

Nous envisageons ici deux mécanismes déjà discutés par SOMMER, $SN_2^{*}Si$ et $SN_2^{**}Si$ (8)

a- $SN_2^{**}Si$ :

$k_{-1} >> k_1$ et $k_2 >> k_{-1}$




Dans ces conditions, la constante de vitesse observée, sera de la forme :

$k_{obs.} = k_1$

La plupart des données expérimentales peuvent être en accord avec un tel mécanisme, mais cependant, il ne permet pas d'expliquer l'effet isotopique observé.

En effet, on peut admettre que l'effet isotopique de la première étape est proche de l'unité car il correspond à un effet secondaire toujours très faible ; seule la deuxième étape (transfert de l'atome d'hydrogène) peut conduire à une valeur non négligeable :

$$k^{H}_{obs.} = \frac{k_1 \cdot k_2^{H}}{k_{-1} + k_2^{H}} \qquad \text{et} \qquad k^{D}_{obs.} = \frac{k_1 \cdot k_2^{D}}{k_{-1} + k_2^{D}}$$

$$\text{soit} \qquad \frac{k^{H}}{k^{D}}\ obs = \frac{k_2^{H}}{k_2^{D}} \cdot \frac{k_{-1} + k_2^{D}}{k_{-1} + k_2^{H}}$$

$$\text{si} \qquad k_{-1} >> k_2 \qquad \frac{k^{H}}{k_{D}}\ obs. \longrightarrow \frac{k_2^{H}}{k_2^{D}}$$

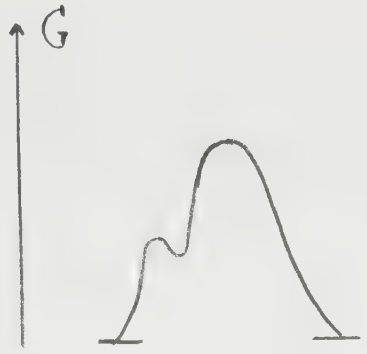
$$\text{mais si} \quad k_{-1} << k_2 \quad \text{(ce qui correspond à } SN_2^{**}Si) \quad \frac{kH}{kD}\ obs. \longrightarrow 1$$

La valeur observée (1,64) nous amène donc à rejeter ce mécanisme.

b- $\underline{SN_2^{*}Si}$ :

avec $k_{-1} >> k_1$ et $k_{-1} >> k_2$

$$\text{soit} \quad k_{obs.} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}$$



Un tel mécanisme semble assez satisfaisant compte tenu de la basicité des alcoxyétains, qui doit faciliter la formation du complexe intermédiaire, et du fait que l'hydrogène est un très mauvais groupe partant.

Cette hypothèse est en accord parfait avec la plupart des données expérimentales :

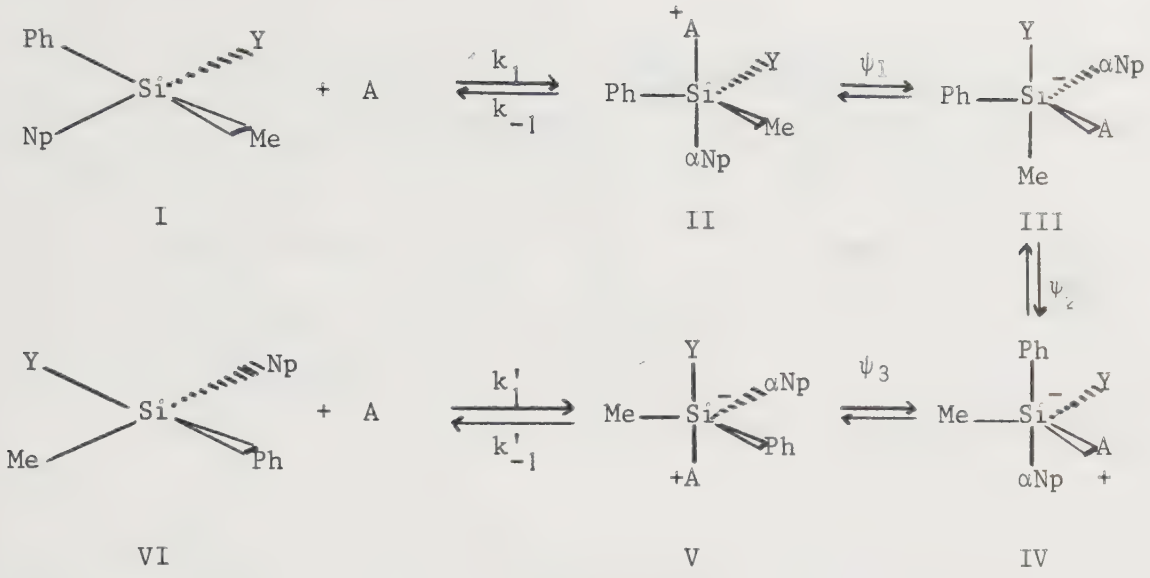
- ordre 2
- entropie d'activation (intervenant tant sur $k_1$ que sur $k_2$)
- effets stériques
- effets de substituant (interessant le rapport $\frac{k_1}{k_{-1}}$)
- effet isotopique (nous avons vu que si

$$k_{-1} \gg k_2, \quad \frac{KH}{KD}\ \text{obs.} \longrightarrow \frac{K_2^H}{K_2^D})$$

Le seul point qui peut être discuté, et éventuellement permettre de rejeter le mécanisme $SN_2^*Si$, est la parfaite rétention de configuration observée.

En effet, si l'on en croit SOMMER (8), ce mécanisme devrait être accompagné d'une racémisation. C'est par un processus de ce type que l'auteur justifie la racémisation des fluorosilanes induite par les solvants (51). D'autres auteurs (52) supposent qu'un prééquilibre doit conduire à la racémisation de $R_3Si^*H$.

L'origine de la racémisation du silane de départ serait due à l'intervention de pseudorotations (53) de la bipyramide trigonale, et on peut montrer que trois pseudorotations($\psi$) sont nécessaires pour produire l'inversion de configuration du réactant :



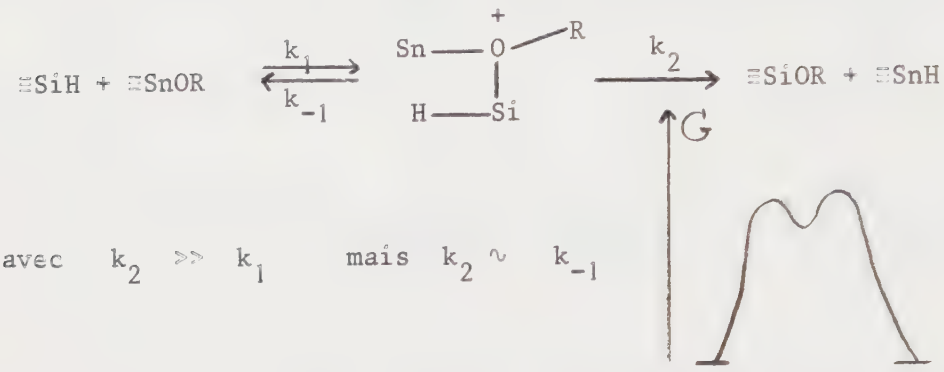

Le silane VI est bien l'inverse optique du silane I.

On remarque qu'une des pseudorotations doit nécessairement amener le méthyle de $R_3Si^*$ en position axiale, ce qui est relativement défavorable car ce sont les groupes les plus électronégatifs qui occupent préférentiellement cette position (53). Dans l'hypothèse où la barrière d'énergie pour atteindre cette configuration est supérieure à la barrière à franchir pour effectuer la deuxième étape (départ de l'hydrogène) le complexe évoluera vers les réactants (ou vers le produit de substitution) avec rétention de configuration, (on pourrait évidemment envisager, aussi le cas où aucune pseudorotation n'est possible).

En fait, il nous semble peu probable que la barrière d'énergie d'une pseudorotation puisse être supérieure à celle de l'étape lente du processus. (Rappelons que $\Delta G^{\neq} = 28$ Kcal.$m^{-1}$ et que la contribution de la deuxième étape, à cette valeur, est très forte). En l'absence d'éléments plus précis, concernant le mécanisme $SN_2^*Si$, nous supposerons que celui-ci doit être accompagné, comme le pense SOMMER, d'une racémisation et qu'il ne rend pas compte de nos résultats expérimentaux.

2/ Mécanisme intermédiaire

Nous appelons mécanisme intermédiaire le cas où :



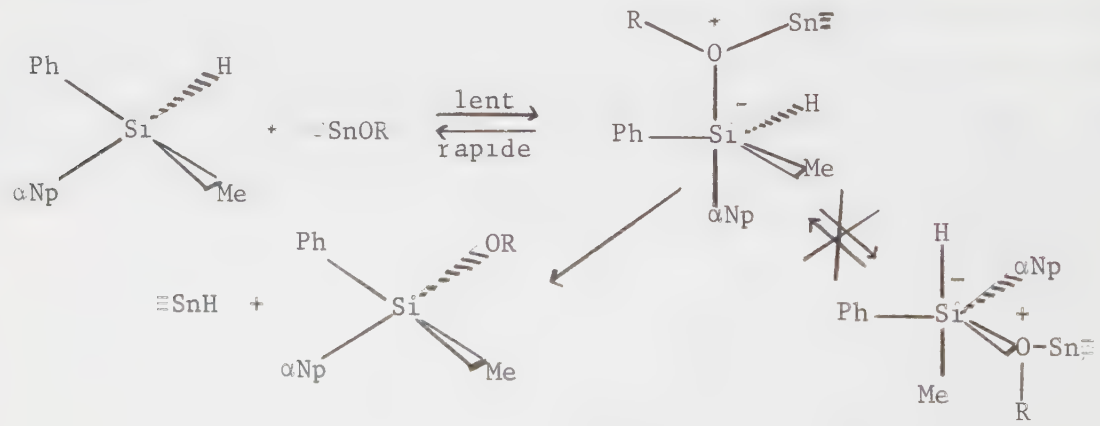

avec $k_2 \gg k_1$ mais $k_2 \sim k_{-1}$

Un tel mécanisme explique, semble-t'il tous nos résultats expérimentaux

- l'effet isotopique $\frac{kH}{kD}$ obs., sera compris entre 1 et $\frac{k_2^H}{k_2^D}$ suivant la valeur du rapport $\frac{k_{-1}}{k_2}$

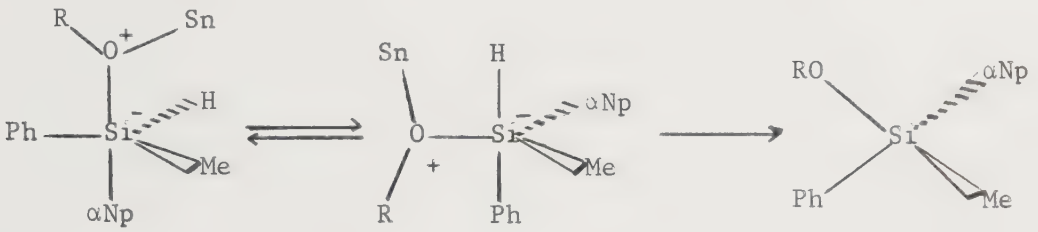
- en ce qui concerne la stéréochimie, on peut penser que l'étape de formation du complexe étant difficile, on obtiendra de préférence la bipyramide la plus stable, c'est-à-dire celle où -OSn, et un des groupes les plus électronégatifs (Ph ou αNp) sont en position axiale.

On peut alors aisément concevoir que la pseudorotation amenant le méthyle en position axiale soit plus défavorisée que la migration de l'hydrogène vers l'étain (rapide). Un tel processus conduirait à une rétention de configuration :




(rétention)

Si le départ de H devait se faire impérativement en position axiale (principe de réversibilité microscopique (53)), on pourrait imaginer que le complexe initial subit une pseudorotation avant l'expulsion de H :




(rétention)

*CONCLUSION*

Compte tenu des résultats expérimentaux et des éléments bibliographiques, il nous semble que deux mécanismes peuvent très bien interpréter l'échange SnO/SiH.

- mécanisme SNi-Si avec établissement plus rapide de la liaison O-Si que de la liaison SnH.

- mécanisme faisant intervenir un intermédiaire silicié pentacoordonné, instable qui évolue avec des vitesses comparables vers les réactants ou les produits.

# RESUME ET CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons cherché à déterminer le mécanisme de la réaction d'échange entre les alcoxytriorganoétains et les composés à liaisons Si-H.

A cette fin, il a été nécessaire de recueillir diverses informations sur ce type de réaction :

- A l'aide de composés organosiliciés optiquement actifs, nous avons montré que la stéréochimie de l'échange correspond à une parfaite rétention de configuration au niveau du silicium asymétrique.

- Nous avons établi que la réaction est du premier ordre en chacun des réactants ; l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température révèle une importante entropie d'activation négative ; enfin, l'existence d'un effet isotopique $kH_{/kD}$ indique que l'hydrogène est partiellement transféré du silicium à l'étain dans une étape déterminante de la réaction.

- L'étude des effets de substituant nous a montré que les groupements accepteurs d'électrons, au niveau du silane, augmentent la vitesse de réaction ; il en est de même pour les donneurs d'électrons au niveau de l'organostannique. Ces résultats impliquent une séparation de charge dans une étape déterminante de la réaction, le silicium étant porteur d'une charge partielle négative, l'étain et l'oxygène d'une charge partielle positive. D'autre part, nous avons mis en évidence la grande importance des effets stériques du groupe lié à l'atome d'oxygène.

- Enfin, nous avons étudié le rôle des substituants sur la basicité des alcoxyétains et montré qu'il existe une excellente relation basicité-réactivité

Compte tenu de ces données expérimentales, nous avons envisagé les différents mécanismes réactionnels, possibles, et retenu en définitive

les deux éventualités suivantes :

- Mécanisme en une seule étape par transfert électronique à quatre centres ($Sn_i$-Si) dans lequel l'établissement de la liaison O-Si est plus avancé que celui de la liaison H-Sn.

- Mécanisme en deux étapes à travers un intermédiaire silicié pentacoordonné, instable, flanqué de deux barrières, d énergies comparables, et relativement peu élevées. Le complexe évoluerait vers les produits, par un transfert électronique à quatre centres.

# PARTIE EXPERIMENTALE

# TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES

## A - DOSAGE DES ELEMENTS

Les déterminations ont été effectuées par le Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S.

## B - CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

### 1/ Résonance magnétique nucléaire

Nous avons utilisé un PERKIN-ELMER modèle R 12 fonctionnant à 60 Mégacycles. Les spectres ont été enregistrés en liquide pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbonne, avec le tétraméthylsilane pour référence interne (tous les déplacements chimiques sont indiqués en unités δppm)

Un appareil VARIAN A 60 nous a permis quelques études plus précises.

### 2/ Spectrographie infrarouge

Les spectres de routine ont été enregistrés au moyen des spectrographes PERKIN-ELMER 457 ou BECKMAN IR 10. Un spectrographe LEITZ nous a permis d'effectuer certaines études cinétiques ainsi que la détermination des basicités.

Les caractéristiques de ces appareils sont résumées dans le tableau ci-dessous :

| Marque | Modèle | Prisme ou réseau | Région spectrale |
|---|---|---|---|
| BECKMAN | IR 10 | 100 t/mn | 4000 à 650 $cm^{-1}$ |
| | | 40 t/mn | 650 à 300 $cm^{-1}$ |
| PERKIN-ELMER | PE 457 | 100 t/mn | 4000 à 600 $cm^{-1}$ |
| | | 25 t/mn | 600 à 250 $cm^{-1}$ |
| LEITZ | | 300 t/mn | 4000 à 2500 $cm^{-1}$ |
| | | 150 t/mn | 2500 à 1750 $cm^{-1}$ |
| | | NaCl | 1700 à 750 $cm^{-1}$ |
| | | KBr | 750 à 400 $cm^{-1}$ |

3/ Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique a été utilisée comme critère de pureté et méthode d'établissement des bilans réactionnels et nous a permis d'effectuer toutes les cinétiques de compétitions.

Les caractéristiques de l'appareil ainsi que celles des colonnes utilisées sont présentées ci-dessous :

HEWLETT PACKARD FM 5750 (HP) Analytique

gaz vecteur : Hélium

détection : catharomètre

colonnes utilisées :

Notée I dans l'exposé - 10 % QF sur Varaport 100-120
l = 10 pieds d = $\frac{1}{8}$ pouce

Notée II dans l'exposé - 10 % UCC W 98 (Silicone)
sur chromosorb W 80 - 100 (Acid Washed)
l = 10 pieds d = $\frac{1}{8}$ pouce

4/ Mesure des pouvoirs rotatoires

Les pouvoirs rotatoires spécifiques ont été mesurés à 25°C à l'aide d'un polarimètre PERKIN-ELMER 141.

## C - MATIERES PREMIERES

1/ α-naphtylméthylphénylsilane : $R_3Si^*H$

a- α-naphtylméthylphénylsilane racémique

α-NpBr ⟶ α-NpLi ⟶ α-NpMePhSiCl ⟶ α-NpMePhSiH

*Naphtyllithium :*

$$\alpha\text{-NpBr} + 2\ Li \xrightarrow{Et_2O} \alpha\text{-Np Li} + LiBr$$

A 15,4 g de lithium granulé, on ajoute 207 g de bromo-1 naphtalène dans $Et_2O$, sous atmosphère de gaz inerte ; le lithien obtenu, chauffé deux heures au reflux du solvant est ensuite siphonné sous pression d'azote dans une ampoule à brome de deux litres.

*α-Naphtylméthylphénylchlorosilane*

$$\alpha\ NpLi + PhMeSiCl_2 \longrightarrow (\pm)\alpha\text{-NpMePhSiCl} + LiCl$$

A 382 g de méthylphényldichlorosilane dans $Et_2O$, on ajoute pendant 1 h 30 l'α-naphtyllithium et on chauffe le mélange pendant 5 heures au reflux du solvant. On filtre rapidement sur verre fritté et après évaporation du solvant et distillation de l'excès de dichlorosilane, on isole 140 g de $(\pm)R_3Si^*Cl$ (Rdt : 50 %).

$$Eb_{0,1} = 130\text{-}5°$$

*α-Naphtylméthylphénylsilane*

$$(\pm)R_3Si^{*}Cl \xrightarrow{LiAlH_4} (\pm)R_3Si^{*}H$$

On place 31 g de $LiAlH_4$ dans 500 cc d'éther éthylique et on additionne 141 g de $R_3Si^{*}Cl$ dilués dans 300 cc d'éther ; le mélange est ensuite chauffé 48 h au reflux du solvant. Après destruction de l'excès d'hydrure de lithium aluminium par l'acétone, on hydrolyse avec de l'eau acidulée à 2 %. Après traitements habituels, on isole 92 g de $R_3Si^{*}H$ que l'on recristallise à froid dans le pentane (Rdt : 75 %).

$R_3Si^{*}H$ = $Eb_{0,1}$ : 130-5°C ; F : 63-4°C
IR : ν(SiH) 2120 $cm^{-1}$
RMN : H-Si : quadruplet 5,45
$CH_3$-Si : doublet 0,87 $J(H\text{-}Si\text{-}CH_3)$ = 3,7 cps
aromatiques: massif complexe 7,3-8,3

b- -Naphtylméthylphénylsilane optiquement actif :
(+) ou (-) $R_3Si^{*}H$

$$(\pm)R_3Si^{*}Cl \xrightarrow{MeOH} (\pm)R_3Si^{*}OMe \xrightarrow{(-)MenOH} (+)R_3SiO(-)Men + (-)R_3SiO(-)Men$$

$$(+)R_3Si^{*}H \xleftarrow{LiAlH_4} \text{séparation}$$

$$(-)R_3Si^{*}H \xleftarrow{LiAlH_4}$$

*α-Naphtylméthylphénylméthoxysilane : $R_3Si^*OMe$*

$$(\pm)R_3Si^*Cl + MeOH \xrightarrow{C_6H_{11}NH_2} (\pm)R_3Si^*OMe + HClH_2NC_6H_{11}$$

Dans un ballon à trois tubulures, on mélange 32 g de méthanol absolu, et 99 g de cyclohexylamine dans 500 cc de $Et_2O$ anhydre puis on introduit goutte à goutte 282,5 g de $R_3Si^*Cl$ contenu dans 400 cc de $Et_2O$ anhydre. L'amine fixe l'acide chlorhydrique sous forme de chlorhydrate qui précipite instantanément, on agite pendant 24 h ; le mélange est filtré et par distillation on obtient un liquide visqueux :

$(\pm)R_3Si^*OMe$ : $Eb_{0,1} = 140\text{-}5°$ 195 g (Rdt : 70 %)

l'alcoxysilane est recristallisé dans l'hexane : F = 62-3°

IR : $\nu_a$(Si-OC) 1070 $cm^{-1}$

RMN : $Si\text{-}OCH_3$ singulet 3,45 (3 h)

$Si\text{-}OCH_3$ singulet 0,75 (3 h)

Si-αNp
Si-Ph massif complexe : 7,2-8,2 (12 h)

*Echange avec le (-) menthol*

$$(\pm)R_3Si^*OMe + (-)MenOH \xrightarrow{140°C} (\pm)R_3Si^*O(-)Men + MeOH$$

0,61 moles excès 0,48 moles

On utilise le toluène comme solvant en présence de potasse solide (1 partille). Le mélange est placé dans un ballon rond surmonté d'une colonne à distiller (3 spires) afin d'éliminer en continu l'azéotrope toluène-benzène.

On contrôle l'évolution de la réaction à l'aide de la CPV (dosage du méthanol). Quand l'échange est terminé, on dilue avec $Et_2O$ et un lavage à l'eau élimine la potasse. Après extraction à l'éther séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, on obtient par distillation une huile très visqueuse.

$Eb_{0,05}$ : 170-5° 184 g (Rdt : 80 %)

*Séparation des deux diastéréoisomères*

Le menthoxysilane est dilué dans deux fois son volume de pentane et refroidit à -78°C pendant plusieurs jours.

(-)$R_3SiO$(-)Men cristallise avec un rendement de l'ordre de 35 %

$[\alpha]_D$ = -53,4° c = 0,1006 g/$cm^3$ dans le cyclohexane.

*Réduction par $LiAlH_4$ : (+)$R_3Si^*H$*

Le menthoxysilane est placé dans $Bu_2O$ sec et on ajoute cette solution à une suspension de $LiAlH_4$ dans $Et_2O$. On chauffe le milieu au bain-marie jusqueà 80 C pour éliminer $Et_2O$ par distillation ; cette température est maintenue pendant 24 heures. Après hydrolyse, extraction à l'éther, séchage sur $MgSO_4$ et élimination du méthol formé, on isole par distillation l'αNaptylméthylphénylsilane (+).

$Eb_{0,1}$ = 128-130 C

Après recristallisation dans le pentane, (F = 63-4°C) : $[\alpha]_D$ = +33,66° dans le cyclohexane.

pureté optique : 97 % (Rdt : 85 %)

*Obtention du (-) αNaphtylméthylphénylsilane : (-)$R_3Si^*H$*

Le menthoxysilane qui n'a pas cristallisé à froid dans le pentane est refroidi par $LiAlH_4$ comme précédemment. Après distillation et recristallisation dans le pentane :

$(-)R_3Si^*H$ $\quad [\alpha]_D = -15,0°$ dans le cyclohexane $(0,0546g/cm^3)$

2ème recristallisation dans le pentane :

$(-)R_3Si^*H$ $\quad [\alpha]_D = -21,4°$ $\quad (0,0630g/cm^3)$

3ème recristallisation dans le pentane :

$(-)R_3Si^*H$ $\quad [\alpha]_D = -23,4°$ $\quad (0,0563g/cm^3)$

4ème recristallisation dans le pentane :

$(-)R_3Si^*H$ $\quad [\alpha]_D = -31,11°$ $\quad (0,0556g/cm^3)$

Pureté Optique : 93 %

Le rendement des trois dernières recristallisations est de 69 % en $(-)R_3Si^*H$ et 8 % en $(+)R_3{}^*SiH$.

2/ Triphénylsilane et triphényldeutériosilane : $Ph_3SiH$, $Ph_3SiD$

a- Triphénylsilane : $Ph_3SiH$

$$HSiCl_3 \xrightarrow{3\ PhMgBr} Ph_3SiH$$

Après addition de 135 g de trichlorosilane sur le bromure de phényl magnésium (léger excès) dans l'éther éthylique et traitements habituels, on isole le triphénylsilane que l'on recristallise dans le pentane :

$Eb_{0,6}$ : 150-5°C $\quad$ F : 44-5° $\quad$ (195g, Rdt : 75 %)

IR : $\nu(SiH) = 2120\ cm^{-1}$

a- Triphényldeutériosilane : $Ph_3SiD$

$$Ph_3SiH \rightarrow Ph_3SiCl \rightarrow Ph_3SiLi \rightarrow Ph_3SiD$$

$Ph_3SiCl$

$$Ph_3SiH + CCl_4 \xrightarrow[\text{charbon palladié}]{} Ph_3SiCl + HCCl_3$$

30 g de $Ph_3SiH$ dissous dans 50 $cm^3$ de $CCl_4$ sont ajoutés lentement à un mélange de 1 g de charbon palladié à 10 %, dans 50 cc de $CCl_4$ porté à 80°C. On chauffe ensuite pendant 12 heures à 80°C puis filtre sur Buchner et chasse l'excès de $CCl_4$ : le triphénylchlorosilane est ensuite recristallisé 2 fois dans le pentane, (Rdt : 71 %).

F = 94-96°C

Il n'y a plus de trace de $Ph_3SiH$ ($\nu$(SiH) ) dans le spectre IR.

$Ph_3SiLi$ (54)

On ajoute lentement 150 ml de THF dans un mélange de 15,6 g de $Ph_3SiCl$ et 1,46 g de lithium finement coupé. Au bout de 30 minutes, la solution devient brune, on agite encore 3 heures à température ambiante.

$Ph_3SiD$

On ajoute au lithien, refroidi à 0°C, environ 6 g de $D_2O$ puis on filtre rapidement sur Buchner et ensuite sur verre fritté fin pour extraire LiOD et LiCl.

On chasse le solvant qui forme un azéotrope avec l'excès d'eau lourde, et on distille une fraction $Eb_{0,7}$ : 150° que l'on recristallise dans le pentane. On obtient 4,5 g de $Ph_3SiD$ (Rdt. : 33 %).

$Eb_{0,7}$ : 150-2°C
IR : $\nu$(SiD) = 1540 $cm^{-1}$
$\delta$(SiD) = 594 $cm^{-1}$ (bande très forte)
F : 44-5°C

Nous avons réalisé une détermination de la pureté isotopique par spectrométrie de masse : on évalue à 6 % la quantité de $Ph_3SiH$ dans $Ph_3SiD$

3/ Diméthylphénylsilanes substitués :

a- Diméthylphénylsilane

$$Me_2SiHCl + PhMgBr \longrightarrow PhMe_2SiH$$

Au bromure de phénylmagnésium, préparé à partir de 18 g de magnésium et 113 g de bromobenzène dans $Et_2O$, on ajoute 62 g de diméthylchlorosilane. La solution est portée 1 heure au reflux du solvant. Après hydrolyse et séchage sur $MgSO_4$, la distillation donne 68 g de diméthylphénylsilane (Rdt : 76 %).

$Eb_{60}$ : 157°C $\quad n_D^{20}$ : 1,4995 $\quad$ IR $\nu$(SiH) : 2120 $cm^{-1}$

b- Diméthylphénylsilanes substitués

$$Me_2SiHCl \xrightarrow{\Sigma PhMgBr} \Sigma PhSiMe_2H$$

Le mode opératoire est dans tous les cas identique au précédent. Les rendements et les caractéristiques physiques des produits obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| Σ | Rdt | Eb°C | (SiH) $cm^{-1}$ $CCl_4$ | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| $mCF_3$ | 70 % | 61-3/19 | 2130 | 1,4445 |
| pF | 65 % | 160/760 | 2125 | 1,4786 |
| pCl | 72 % | 93/25 | 2130 | 1,5188 |
| $pCH_3$ | 70 % | 80-90/40 | 2120 | 1,4995 |
| $pOCH_3$ | 60 % | 98-100/20 | 2120 | 1,4990 |

## II - COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

### 1/ Halogénures organostanniques

#### a- Bromure de triméthylétain : $Me_3SnBr$

$$Me_4Sn \longrightarrow Me_3SnBr$$

*Tetraméthylétain :* $Me_4Sn$

$$MeBr \xrightarrow[Mg]{Bu_2O} MeMgBr \xrightarrow{SnCl_4} Me_4Sn$$

Le magnésien est préparé dans un ballon de 3 litres muni d'un agitateur et d'un réfrigérant où l'on fait circuler de l'éthanol refroidi à -30°C.

On place 170 g de magnésium dans environ 1 litre d'éther butylique sec et exempt de peroxydes. Le bromure de méthyle est introduit au moyen d'un tube à dispersion de gaz. Quand tout le magnésium a disparu, on remplace le réfrigérant à alcool par un réfrigérant à eau et on chauffe pendant 3 h à 60°, pour éliminer l'excès de bromure de méthyle.

On doit utiliser un fort excès de magnésien pour être certain de substituer tous les halogènes et assurer un bon rendement. On ajoute 261 g de $SnCl_4$ (l'addition dure 3 h) et 500 $cm^3$ de $Bu_2O$ pour éviter la solidification du milieu ; puis on chauffe à 80-100°C pendant 24 heures.

Après avoir placé une tête de CLAISEN à la place du réfrigérant, on distille un mélange $Bu_2O$ + $Me_4Sn$ jusqu'à ce que la température du distillat atteigne 138°C (ébullition de $Bu_2O$ pur).

On redistille le mélange et on obtient 160,4 g de $Me_4Sn$ (Rdt : 90 %).

Eb = 79-82°C

*Bromure de triméthylétain : $Me_3SnBr$*

$$3\ Me_4Sn + SnBr_4 \longrightarrow 4\ Me_3SnBr$$

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfirgérant et d'une ampoule à brome, on introduit 231,4 g de $Me_4Sn$ puis on ajoute en 3/4 heure 175,4 g de $SnBr_4$ (le milieu s'échauffe jusqu'à 60°C). On porte le ballon réactionnel à 115-120°C pendant 3 heures sous agitation, puis on laisse reposer une nuit.

Par distillation, on obtient 375 g (Rdt : 90 %) de bromure de triméthylétain.

$$Eb_{19} : 60°$$

b- Bromures de diméthylphénylétains substitués

$$Me_2SnCl_2 \longrightarrow Me_2Sn(\Sigma)_2 \longrightarrow \Sigma SnMe_2Br$$

*Chlorure de diméthylétain*

$$Me_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 2\ Me_2SnCl_2$$

A 190 g de tétrachlorure d'étain, maintenu à 0°C, on ajoute 130g de tétraméthylétain ; on agite 4 heures à température ambiante et on chauffe 4 heures à 150°C.

A près refoidissement, on ajoute 200 cc de pentane et on filtre sur verre fritté. On obtient 220 g de chlorure de diméthylétain (F : 107-108°C).

RMN : ($CH_3$-Sn) à 1,26 ppm ; (0,65 ppm pour $Me_3SnCl$ et 1,65 ppm pour $MeSnCl_3$)

*Diméthyldiphénylétains substitués*

Pour Σ = H, on additionne en 1/2 heure 40 g de $Me_2SnCl_2$ pur à une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 100 g de bromobenzène et 17 g de magnésium. Le mélange est chauffé 4 heures au reflux du solvant et après hydrolyse, lavage et extraction, on isole par distillation 48 g de diméthyldiphénylétain (Rdt : 82 %)

Un mode opératoire identique a été utilisée dans tous les cas les rendements et quesques caractéristiques physiques des diméthyldiphénylétains substitués sont résumés dans le tableau ci-dessous :

| Σ | Rdt % | Eb°C | ($Me_2Sn$) RMN |
|---|---|---|---|
| pCl | 80 | 178-143/0,2 | 0,47 |
| pF | 85 | 107-110/0,15 | 0,48 |
| H | 82 | 95-100/0,2 | 0,47 |
| $pCH_3$ | 78 | 120-125/0,2 | 0,43 |
| $pOCH_3$ | 70 | 145-150/0,05 | 0,42 |

*Bromure de diméthylphénylétains substitués*

La quantité de brome utilisée correspond dans tous les cas à 75 % de la quantité théorique (36).

A titre d'exemple, nous donnons la synthèse pour Σ = F.
On ajoute lentement 16,8 g de brome dans 100 cc de EtOH à 48 g de $Me_2Sn$-( -F)$_2$ dans 200 cc EtOH à 15°C ; on agite ensuite 2 h à température ambiante. Après élimination du solvant, du fluorobenzène et du parabromofluorobenzène, on isole par distillation 44 g de bromure de parafluorodiméthylphénylétain (Rdt : 94 %).

Les rendements et quelques caractéristiques physiques des bromures de diméthylphénylétains substitués sont résumés dans le tableau ci-dessous :

| Σ | Rdt % | Eb°C | $(Me_2Sn)$ RMN |
|---|---|---|---|
| pCl | 95 | 102-5/0,25 | 0,88 |
| pF | 94 | 80-5/0,15 | 0,86 |
| H | 95 | 78-82/0,15 | 0,81 |
| $pCH_3$ | 90 | 96-98/0,25 | 0,80 |
| $pOCH_3$ | 85 | 110-115/0,15 | 0,83 |

2/ Alcoxytributylétains

a- Méthoxytributylétain : $Bu_3SnOMe$ (55)

$$Bu_3Sn\text{-}OSnBu_3 + MeOCOOMe \longrightarrow 2\ Bu_3SnOMe + CO_2$$

A 300 g d'oxyde de tributylétain, on ajoute 45 g de carbonate de méthyle et on porte le mélange à 120-150° jusqu'à cessation du reflux. Après avoir éliminé l'excès de carbonate de méthyle, on distille le méthoxytributylétain (286 g) ; $Eb_{0,2}$ = 92°C (Rdt : 89 %).

b- Alcoxytributylétains : $Bu_3SnOR'$

Les alcoxytributylétains sont synthétisés par transalcoxylation du méthoxytributylétain (13- :

$$Bu_3SnOMe + \begin{matrix} R'OH \\ ou \\ MeCOOR' \end{matrix} \longrightarrow Bu_3SnOR' + \begin{matrix} MeOH \\ ou \\ MeCOOMe \end{matrix}$$

Dans le cas ou R' = Et, l'alcoxyétain est obtenu directement par action du carbonate de diéthyle sur l'oxyde de tributylétain (même mode

opératoire que pour $Bu_3SnOMe$).

| R | Mode d'obtention | Eb °C | Rdt % |
|---|---|---|---|
| Et | $CO_3Et_2$ | 95/0,2 | 80 |
| nPr | nPrOH | 107/1 | 50 |
| iPr | iPrOH | 94/0,4 | 52 |
| nBu | MeCOOnBu | 128/2 | 95 |
| cyclo $C_6H_{11}$ | cyclo $C_6H_{11}OH$ | 146/1 | 91 |

5/ Phénoxytributylétains substitués

A titre d'exemple, nous décrivons la synthèse du phénoxytributylétain. On mélange 20 g de méthoxytributylétain et 8 g de phénol. Après distillation, du méthanol formé et de l'excès de phénol, on isole 20 g de phénoxytributylétain (Rdt : 82 %). Les caractéristiques physiques et les rendements d'obtention sont résumés dans le tableau suivant :

| Σ | Rdt % | Eb °C | $\nu_I$ (SnOC) $cm^{-1}$ (toluène) | RMN protons aromatiques |
|---|---|---|---|---|
| mCl | 78 | 150-5/0,2 | 1270 | massif complexe 6,3 - 7,1 (4 h) |
| pBr | 80 | 155-60/0,1 | 1275 | AA'BB' 6,4 - 7,2 (4 h) $J_{AB}$= 8,2 cps |
| pCl | 75 | 152-60/0,2 | 1273 | AA'BB' 6,5 - 7,2 (4 h) $J_{AB}$= 9 cps |
| pF | 82 | 140-5/0,2 | 1275 | massif complexe 6,5 - 7 (4 h) |
| H | 82 | 152-5/1 | 1260 | massif complexe 6,5 - 7 (4 h) |
| $pCH_3$ | 70 | 150-3/0,2 | 1256 | AA'BB' 6,5 - 7,0 (4 h) $J_{AB}$= 8 cps |
| $pC(CH_3)_3$ | 65 | 155-60/0,1 | 1262 | AA'BB' 6,5 - 7,2 (4 h) $J_{AB}$= 8,6 cps |
| $pOCH_3$ | 68 | 155-60/0,1 | 1230 | singulet observé 6,6 (4 h) |

## PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AU PREMIER CHAPITRE

### I - SYNTHESE D'ALCOXYTRIMETHYLETAINS $Me_3SnOR$

$$Me_3SnBr + Bu_3SnOR \longrightarrow Me_3SnOR + Bu_3SnBr$$

A titre d'exemple, nous décrivons la synthèse de l'éthoxytriméthylétain : On mélange 22 g de $Bu_3SnOEt$ et 15 g de $Me_3SnBr$ ; le milieu s'échauffe légèrement et on distille directement le mélange.

fraction 1 : $Eb_{760}$ = 133-135°C — 10,2 g $Me_3SnOEt$ (Rdt : 80 %)

fraction 2 : $Eb_{0,1}$ = 115°C — 25 g $Bu_3SnBr$ + $Me_3SnOEt$ (traces)

La fraction 1 a été identifiée par RMN, IR et l'analyse des éléments RMN :

$$\underset{a}{Me_3SnO}\underset{b}{CH_2}\underset{c}{CH_3}$$

a : singulet, 0,34 (9 h)

b : quadruplet, 3,58 (2 h)

c : triplet, 1,08 (3 h) ; Jbc = 6,7 cps

$J(Sn_{117}CH_3)$ = 56 cps ; $J(Sn_{119}CH_3)$ = 59 cps

IR : $\nu_a(SnOC)$ = 1050-1090 $cm^{-1}$ dans $CCl_4$

| Analyse | C % | H % |
|---|---|---|
| calculée | 28,7 | 6,70 |
| trouvée | 28,85 | 6,78 |

Les données RMN des divers alcoxytriméthylétains sont consignés dans le tableau ci-dessous (solution dans $CCl_4$)

| R | $Me_3Sn$ | SnOCH b | SnOCCH c | J(bc) cps | $J(Sn_{117}CH_3)$ | $J(Sn_{119}CH_3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Me | 0,36 | 3,45 | - | - | 54,5 | 57,5 |
| Et | 0,34 | quadruplet 3,58 | triplet 1,08 | 6,7 | 56 | 59 |
| iPr | 0,39 | septuplet 3,90 | doublet 1,05 | 6,0 | 54 | 57 |
| nPr | 0,43 | triplet 3,51 | massif complexe 1,1 - 1,7 | 6,5 | 57 | 60 |
| tBu | 0,40 | - | singulet 1,16 | - | 54 | 57 |

D'autre part, les analyses sont en accord avec les structures proposées :

| | C % | | H % | |
|---|---|---|---|---|
| R | trouvé | calculé | trouvé | calculé |
| Me | 24,81 | 24,60 | 6,32 | 6,15 |
| Et | 28,85 | 28,71 | 6,78 | 6,70 |
| iPr | 32,45 | 32,28 | 7,19 | 7,17 |
| nPr | 32,56 | 32,28 | 7,25 | 7,17 |
| tBu | 35,60 | 35,41 | 7,54 | 7,60 |

## II - RESULTATS STEREOCHIMIQUES

$$(+) \text{ ou } (-)R_3Si^{*}H + R'_3SnOR'' \longrightarrow (+) \text{ ou } (-)R_3SiOR'' + R'_3SnH$$

Toutes les réactions d'échange ont été effectuées de la même façon et à titre d'exemple, nous décrivons le mode opératoire suivi dans le cas où R' = nBu et R'' = Me.

$$Bu_3SnOMe + (+)R_3Si^{*}H \xrightarrow[12\ h]{100^\circ} (+)R_3Si^{*}OMe + Bu_3SnH$$

$\{\alpha\}_D = +33,7^\circ$

2,3 g 1,49 g

Le spectre IR du mélange réactionnel indique que l'échange est total (disparition de la vibration $\nu$(SiH) à 2120 $cm^{-1}$)

Distillation :

- fraction 1 : $Eb_{0,1}$ : 68-90°C 2 g
- fraction 2 : $Eb_{0,1}$ : 135-140°C 1,52 g (Rdt : 92 %)
- résidus : 0,2 g

La fraction 1 est identifiée par RMN et IR à l'hydrure de tributylétain contenant un peu de méthoxytributylétain. Les spectres RMN et IR de la fraction 2 indiquent que l'on est en présence de méthoxysilane. Les résidus sont constitués d'oxyde de tributylétain provenant de l'hydrolyse accidentelle du méthoxytributylétain.

La mesure du pouvoir rotatoire a été effectuée sur le méthoxysilane liquide avant sa cristallisation.

$\{\alpha\}_D = (+)16,0^\circ$ $c = 0,0655\ g/cm^3$ dans le pentane

$\{\alpha\}_D = (+)16,2^\circ$ $c = 0,0817\ g/cm^3$ dans le pentane

soit :

$$\{\alpha\}_{D\ moyen} = (+)16,1$$

Ce chiffre, compte tenu des corrélations de configuration, correspond à une rétention de configuration avec une stéréospécificité >99 %

Toutes les réactions d'échange ont été réalisées à partir de $6 \times 10^{-3}$ moles de $R_3Si^*H$ (+) ou (-) et d'un léger excès d'alcoxyétain
Les concentrations utilisées pour la mesure des pouvoirs rotatoires (solvant : pentane) et les caractéristiques IR et RMN des alcoxysilanes obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

| | $R_3Si^*H$ | R' | $(R_3SiOR')$ | Eb °C/0,1 $R_3Si^*OR'$ | $\nu(SiOR')cm^{-1}$ $CCl_4$ | δ(SiOCH) $CCl_4$ | δ(SiOCCH) $CCl_4$ | Jbc |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | $\{\alpha\}_D$ = +33,7<br>c = 0,0817 g/cm³ | Me | $\{\alpha\}_D$ = +16,1<br>c = 0,0655 g/cm³ | 140-5 | 1090 | singulet<br>3,45 (3h) | | |
| II | $\{\alpha\}_D$ = -31,1<br>c = 0,0604 g/cm³ | Me | $\{\alpha\}_D$ = -15,9<br>c = 0,0544 g/cm³ | | | | | |
| III | $\{\alpha\}_D$ = +29,9<br>c = 0,0750 g/cm³ | Et | $\{\alpha\}_D$ = + 7,6<br>c = 0,0630 g/cm³ | 145-50 | 1075-1105 | quadruplet<br>3,72 (2h) | triplet<br>1,15 (3h) | 7,2<br>cps |
| IV | $\{\alpha\}_D$ = -30,0<br>c = 0,0685 g/cm³ | Et | $\{\alpha\}_D$ = - 7,5<br>c = 0,0640 g/cm³ | | | | | |
| V | $\{\alpha\}_D$ = +29,9<br>c = 0,0750 g/cm³ | $cyclo C_6H_{11}$ | $\{\alpha\}_D$ = - 5,6<br>c = 0,0850 g/cm³ | 155-60 | 1088 | mas. compl.<br>3,6-4 (1h) | mas. compl.<br>0,6-2 (10h) | |
| VI | $\{\alpha\}_D$ = +33,7<br>c = 0,0604 g/cm³ | Et | $\{\alpha\}_D$ = + 9,8<br>c = 0,0968 g/cm³ | 145-50 | 1075-1105 | | | |
| VII | $\{\alpha\}_D$ = -31,1<br>c = 0,0604 g/cm³ | Et | $\{\alpha\}_D$ = - 9,1<br>c = 0,0810 g/cm³ | | | | | |
| VIII | $\{\alpha\}_D$ = +33,7<br>c = 0,0817 g/cm³ | iPr | $\{\alpha\}_D$ = - 5,5<br>c = 0,0510 g/cm³ | 140-5 | 1027 | septuplet<br>4,1 (1h) | 2 doublets<br>1,18 & 1,12 | 6,2<br>cps |

## PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AU SECOND CHAPITRE

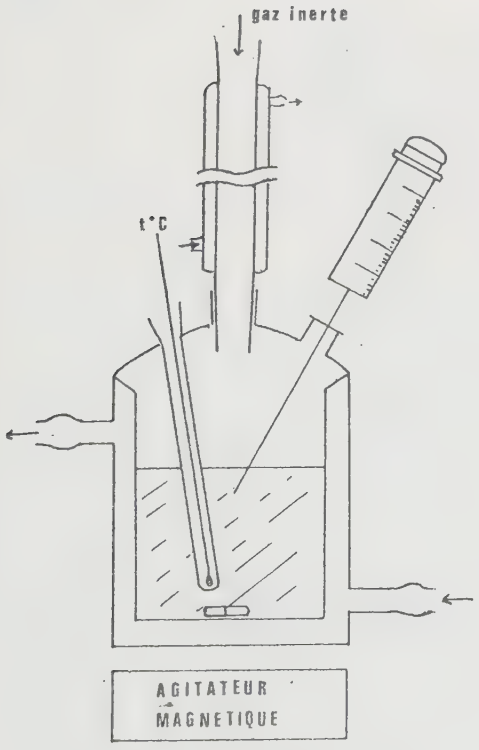
### I - ORDRE DE LA REACTION

Les cinétiques ont été suivies à l'aide d'un spectrographe infrarouge LEITZ et la détermination du coefficient d'extinction moléculaire de la vibration ν(SiH) à 2120 $cm^{-1}$ à été effectuée par étalonnage.

absorbance d = ε.c.l. (l = 0,2 mm)

| absorbance | 0,585 | 0,450 | 0,410 | 0,270 | 0,150 | 0,075 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| c(M) | 0,1 | 0,0792 | 0,0696 | 0,0461 | 0,0236 | 0,0129 |

soit : $\varepsilon = 288 \pm 8\ M^{-1}.cm^{-1}$




Nous avons utilisé un réacteur (56) de 200 cc à trois tubulures (fig. 21) (réfrigérant, gaine thermométrique, pastille pour prise d'essai avec une seringue) entouré d'une enceinte coaxiale dans laquelle on fait circuler de l'huile de vaseline thermostatée à ± 0,1°C (le milieu est homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique). Dans tous les cas, nous avons considéré que le premier dosage correspond aux concentrations initiales et au temps $t_o$.

Cinétique I : $Bu_3SnOMe$ : 0,101 M

$(\pm)R_3Si^{*}H$ : 0,101 M T = 99,5°C

toluène

| temps minutes | a-x M | x M | $\frac{x}{a-x}$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0,0940 | 0,0070 | 0,0745 |
| 90 | 0,0870 | 0,0140 | 0,161 |
| 163 | 0,0817 | 0,0210 | 0,247 |
| 285 | 0,0683 | 0,0327 | 0,478 |
| 345 | 0,0643 | 0,0367 | 0,570 |
| 405 | 0,0612 | 0,0398 | 0,650 |
| 525 | 0,0578 | 0,0422 | 0,750 |

Cinétique II : $Bu_3SnOMe$ : 0,100 M (b)

$(\pm)R_3Si^{*}H$ : 0,200 M (a) T = 99,5°C

toluène

| temps minutes | a-x M | x M | $\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0,0900 | 0,0100 | 0,024 |
| 60 | 0,0840 | 0,0160 | 0,040 |
| 105 | 0,0752 | 0,0248 | 0,066 |
| 165 | 0,0638 | 0,0362 | 0,110 |
| 240 | 0,0542 | 0,0458 | 0,156 |
| 285 | 0,0483 | 0,0517 | 0,185 |
| 330 | 0,0448 | 0,0552 | 0,210 |

Cinétique III : $Bu_3SnOMe$ : 0,2980 M (b)

$(\pm)R_3Si^{*}H$ : 0,0993 M (a) T = 99,5 ± 0,1°C

| temps minutes | a-x M | x M | $\log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 0,0913 | 0,0080 | 0,026 |
| 40 | 0,0852 | 0,0141 | 0,046 |
| 60 | 0,0792 | 0,0201 | 0,068 |
| 90 | 0,0695 | 0,0298 | 0,110 |
| 120 | 0,0608 | 0,0385 | 0,152 |
| 150 | 0,0548 | 0,0445 | 0,190 |
| 180 | 0,0470 | 0,0523 | 0,235 |
| 210 | 0,0430 | 0,0563 | 0,265 |

Cinétique IV : $Bu_3SnOMe$ : 0,2869 M (b)

$(\pm)R_3\overset{*}{S}iH$ : 0,0963 M (a) T = 105 ± 0,1°C

| temps minutes | a-x M | x M | $\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ ordre 2 | $\frac{2(2-a)x}{b(b-2x)}+\log\frac{a(b-2x)}{b(a-x)}$ ordre 3 | $\log\frac{b}{b-x}$ ordre 1 |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0,0900 | 0,0063 | 0,025 | 0,90 | 0,011 |
| 45 | 0,0754 | 0,0209 | 0,070 | 3,50 | 0,032 |
| 75 | 0,0665 | 0,0298 | 0,110 | 5,29 | 0,047 |
| 95 | 0,0605 | 0,0358 | 0,141 | 7,42 | 0,057 |
| 115 | 0,0548 | 0,0415 | 0,174 | 9,68 | 0,066 |
| 135 | 0,0505 | 0,0458 | 0,202 | 11,70 | 0,075 |
| 155 | 0,0462 | 0,0501 | 0,233 | 14,25 | 0,083 |

Cinétique V : $Bu_3SnOMe$ : 0,2820 M (b)

$(\pm)R_3Si^{*}H$ : 0,0940 M (a) T = 95,5°C

| temps minutes | a-x | x | $\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 0,0901 | 0,0039 | 0,011 |
| 50 | 0,0815 | 0,0125 | 0,043 |
| 80 | 0,0765 | 0,0175 | 0,063 |
| 110 | 0,0694 | 0,0246 | 0,092 |
| 140 | 0,0632 | 0,0308 | 0,121 |
| 260 | 0,0461 | 0,0479 | 0,229 |
| 320 | 0,0415 | 0,0525 | 0,276 |

Cinétique VI : $Bu_3SnOMe$ : 0,2870 M (b)

$(\pm)R_3Si^{*}H$ : 0,0957 M (a) T = 88,5°C

| temps minutes | a-x | x | $\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0,0886 | 0,0071 | 0,023 |
| 90 | 0,0810 | 0,0147 | 0,050 |
| 210 | 0,0644 | 0,0313 | 0,122 |
| 255 | 0,0583 | 0,0374 | 0,150 |
| 300 | 0,0556 | 0,0401 | 0,170 |
| 365 | 0,0510 | 0,0447 | 0,200 |
| 420 | 0,0457 | 0,0500 | 0,235 |

(pour T = 99,5°C et 105°C voir cinétique III et IV)

## III - EFFET ISOTOPIQUE $\frac{kH}{kD}$

a- La cinétique de la réaction entre $Bu_3SnOMe$ et $Ph_3SiH$ a été suivie en mesurant, en infrarouge, la disparition du silane de départ du milieu réactionnel avec le toluène comme solvant :

Coefficient d'extinction moléculaire de $\nu$(SiH) dans $Ph_3SiH$ :

$$\varepsilon_{toluène} = 145 \pm 0,05\ M^{-1}.cm^{-1}$$

Cinétique VII : $Bu_3SnOMe$ : 0,4 M (b)
$Ph_3SiH$ : 0,2 M (a) T = 100°C
toluène

| temps minutes | a-x | x | $\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|---|---|---|---|
| 35 | 0,0862 | 0,1138 | 0,215 |
| 45 | 0,0725 | 0,1275 | 0,274 |
| 55 | 0,0594 | 0,1406 | 0,338 |
| 65 | 0,0510 | 0,1490 | 0,393 |
| 75 | 0,0441 | 0,1559 | 0,445 |
| 85 | 0,0382 | 0,1618 | 0,500 |

b- La cinétique de la réaction entre $Ph_3SiD$ et $Bu_3SnOMe$ a été suivie en mesurant en infrarouge la disparition du silane de départ. Pour cela, on a étudié l'évolution de la vibration $\delta$(SiD) à 594 $cm^{-1}$ dont le coefficient d'extinction a été déterminée par étalonnage : soit $\varepsilon = 894 \pm 9\ M^{-1}cm^{-1}$. (Les concentrations ont été corrigées en fonction de la pureté isotopique, précédemment déterminée).

Cinétique VIII : $Bu_3SnOMe$ : 0,188 M (b)
$Ph_3SiD$ : 0,0567 M (a)
toluène
T = 100°C

| temps minutes | a-x | x | $\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|---|---|---|---|
| 27 | 0,0477 | 0,090 | 0,096 |
| 40 | 0,0438 | 0,0129 | 0,125 |
| 70 | 0,0336 | 0,0231 | 0,214 |
| 100 | 0,0279 | 0,0288 | 0,280 |
| 130 | 0,0222 | 0,0345 | 0,362 |
| 160 | 0,0185 | 0,0382 | 0,430 |

# PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AU TROISIEME CHAPITRE

## I - EFFET DE SUBSTITUANT SUR LE SILICIUM

### 1/ Mise en évidence de la réaction d'échange : obtention des alcoxysilanes

A titre d'exemple, nous décrivons la réaction d'échange entre le méthoxytributylétain et le diméthylphénylsilane :

On mélange 2 g de silane et 6,5 g d'alcoxyétain dans 25 cc de toluène à 100°C. Après 24 heures, on note la disparition de (SiH) du spectre IR du mélange réactionnel :

Distillation :

Fraction 1 : $Eb_{25}$ = 86-90°C 1,75 g
Fraction 2 : $Eb_{0,1}$ = 60-90°C 6,5 g

L'étude physicochimique identifie la fraction 1 (IR, RMN et analyse) au méthoxydiméthylphénylsilane. La fraction 2 est constituée d'alcoxysilane, d'alcoxyétain et d'hydrure de tributylétain. Les caractéristiques physiques des méthoxydiméthylphénylsilanes substitués sont consignées dans le tableau suivant :

| Σ | $Eb_{20}$ °C | $n_D^{20}$ | ν(SiOC) IR $cm^{-1}$ $CCl_4$ | δ($Me_2$Si) RMN | δ(SiOMe) RMN |
|---|---|---|---|---|---|
| $mCF_3$ | 85-87° | 1,4412 | 1095 | 0,40 | 3,43 |
| pCl | 115-117 | 1,5026 | 1095 | 0,40 | 3,42 |
| pF | 94-96 | 1,4750 | 1090 | 0,41 | 3,42 |
| H | 86-88 | 1,4820 | 1090 | 0,41 | 3,42 |
| $pCH_3$ | 105-107 | 1,4875 | 1085 | 0,39 | 3,42 |
| $pOCH_3$ | 129-131 | 1,5005 | 1085 | 0,39 | 3,40 |

D'autre part, les analyses sont en accord avec les structures proposées :

| Σ | H % | | C % | |
|---|---|---|---|---|
| | calculé | trouvé | calculé | trouvé |
| $mCF_3$ | 5,55 | 5,65 | 51,28 | 51,26 |
| pCl | 6,48 | 6,53 | 53,81 | 53,34 |
| pF | 7,06 | 7,34 | 58,60 | 58,00 |
| H | 8,43 | 8,40 | 65,60 | 65,01 |
| $pCH_3$ | 8,88 | 8,89 | 66,66 | 66,66 |
| $pOCH_3$ | 8,16 | 8,13 | 61,22 | 60,93 |

| Σ | moles x $10^2$ | moles x $10^2$ | moles $Bu_3SnOMe$ x $10^2$ | moles x $10^2$ | moles x $10^2$ | $\frac{k_\Sigma}{kH}$ | Moyenne | Dosage/CPV Conditions | Colonne CPV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pF | 1,443<br>1,942 | 1,4849<br>1,945 | 0,369<br>0,388 | 0,125<br>0,129 | 0,140<br>0,143 | 1,135<br>1,110 | 1,120 | 110°C tétraline étalon interne | n° I |
| pCl | 1,638<br>1,003 | 1,643<br>1,999 | 0,328<br>0,404 | 0,064<br>0,067 | 0,102<br>0,104 | 1,585<br>1,555 | 1,570 | 150°C tétraline étalon interne | n° II |
| $mCF_3$ | 1,642<br>1,860 | 1,642<br>1,860 | 0,329<br>0,369 | 0,065<br>0,072 | 0,182<br>0,202 | 2,800<br>2,840 | 2,820 | 90°C mélanges test | n° I |
| $pCH_3$ | 0,607<br>0,815 | 0,600<br>0,815 | 0,120<br>0,164 | 0,0480<br>0,0632 | 0,0334<br>0,0430 | 0,700<br>0,680 | 0,690 | 110°C tétraline étalon interne | n° II |
| $pOCH_3$ | 0,835<br>1,145 | 0,835<br>1,145 | 0,183<br>0,231 | 0,1050<br>0,082 | 0,0622<br>0,050 | 0,600<br>0,610 | 0,605 | 150°C tétraline étalon interne | n° II |

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE RELATIVE DES DIMETHYLPHENYLSILANES SUBSTITUES

AVEC LE METHOXYTRIBUTYLETAIN (CONDITIONS OPERATOIRES : T = 97,0±0,1°C PENDANT 25 h - SOLVANT : TOLUENE, 40cc)

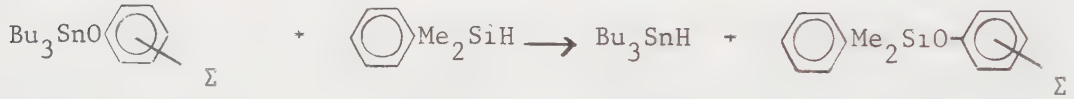
2/ Cinétiques de compétition

Pour déterminer les rapports des constantes de vitesse $\frac{k\Sigma}{kH}$, nous avons utilisé la méthode des cinétiques de compétition . Le dosage des deux alcoxysilanes obtenus est effectué par CPV en utilisant un étalon interne.

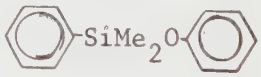
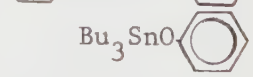
Toutes les données de ces cinétiques sont rassemblées dans le tableau précédent.

## II - EFFET DE SUBSTITUANT SUR L'OXYGENE

1/ Mise en evidence de la réaction d'échange : obtention des alcoxysilanes



Exemple type : On mélange 4,8 g de diméthylphénylsilane et 15 g de phénoxytributylétain dans 30cc de toluène et on porte le mélange à 110°C pendant 72 h. Après évaporation du solvant, la distillation donne :

| | | |
|---|---|---|
| fraction 1 : Eb = 65°/20 | 1,2 g | |
| fraction 2 : Eb = 73°/0,2 | 6,2 g | $Bu_3SnH$ |
| fraction 3 : Eb = 93°/0,2 | 5,4 g |  |
| fraction 4 : Eb = 125-130°/0,2 | 6,5 g |  |

La fraction 3 a été identifiée comme étant l'alcoxysilane par RMN, IR et analyse carbone-hydrogène.

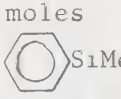
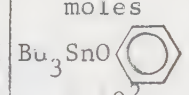
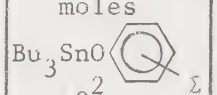
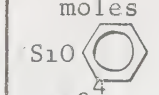
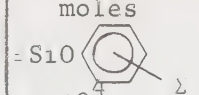
Les caractèristiques physiques des phénoxytiméthylphénylsilanes substitués sont consignés dans le tableau suivant :

| Σ | $Eb_{0,2}$ °C | $n_D^{20}$ | ν(SiOC) IR $cm^{-1}$ ($CCl_4$) | δ($SiMe_2$) RMN | protons aromatiques (partie O- -Σ |
|---|---|---|---|---|---|
| mCl | 116-117 | 1,5580 | 1260 | 0,50 | massif complexe 6,7 - 7,2 |
| pCl | 115-116 | 1,5520 | 1250 | 0,50 | AA'BB' ; 6,75 $J_{AB}$ = 9,3 cps |
| pF | 95-96 | 1,5280 | 1260 | 0,45 | massif complexe 6,5 - 7,0 |
| H | 93-94 | 1,5360 | 1260 | 0,45 | massif complexe 6,7 - 7,2 |
| $pCH_3$ | 99-100 | 1,5395 | 1250 | 0,48 | singulet : 6,9 observé |
| $pC(CH_3)_3$ | 124-126 | 1,5309 | 1245 | 0,42 | AA'BB' : 7 $J_{AB}$ = 8,7 cps |
| $pOCH_3$ | 137-137 | 1,5393 | 1240 | 0,40 | singulet : 6,6 observé |

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES PHENOXYDIMETHYLPHENYLETAINS SUBSTITUES

D'autre part, les analyses sont en accord avec les structures

| Σ | C % | | H % | |
|---|---|---|---|---|
| | calculé | trouvé | calculé | trouvé |
| mCl | 64,01 | 64,15 | 5,72 | 5,78 |
| pCl | 64,01 | 64,25 | 5,72 | 5,71 |
| pF | 68,32 | 68,15 | 6,11 | 6,05 |
| H | 74,21 | 74,42 | 7,02 | 7,14 |
| $pCH_3$ | 74,52 | 74,08 | 7,45 | 7,39 |
| $pC(CH_3)_3$ | 80,32 | 80,12 | 8,45 | 8,27 |
| $pOCH_3$ | 69,81 | 71,05 | 7,26 | 7,22 |

| | moles  x $10^2$ | moles  x $10^2$ | moles  x $10^2$ | moles  x $10^4$ | moles  x $10^4$ | $\frac{K\Sigma}{KH}$ | Moyenne | Conditions Dosage/CPV | Col CPV | TEMPS H |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mCl | 0,297 | 1,436 | 1,436 | 1,380 | 0,410 | 0,298 | 0,310 | 200°C étalon interne $Bu_4Sn$ | II | 48 |
| | | | | 0,636 | 0,191 | 0,306 | | | | 22 |
| | 0,318 | 1,436 | 1,436 | 2,120 | 0,700 | 0,327 | | | | 62 |
| pCl | 0,288 | 1,440 | 1,440 | 2,410 | 1,200 | 0,500 | 0,505 | 200° étalon interne $Bu_4Sn$ | II | 64 |
| | | | | 3,360 | 1,690 | 0,503 | | | | 62 |
| | 0,442 | 2,215 | 2,215 | 2,480 | 1,270 | 0,512 | | | | 38 |
| pF | 0,288 | 1,436 | 1,436 | 1,640 | 1,920 | 0,855 | 0,855 | 185°C étalon interne $Bu_4Sn$ | II | 62 |
| | 0,300 | 1,436 | 1,436 | 1,700 | 1,990 | 0,855 | | | | 62 |
| $pCH_3$ | 0,289 | 1,436 | 1,436 | 1,534 | 2,530 | 1,650 | 1,685 | 200°C étalon interne $Bu_3SnMe$ | I | 62 |
| | 0,270 | 1,436 | 1,436 | 2,090 | 3,550 | 1,700 | | | | 72 |
| $pO(CH_3)_3$ | 0,286 | 1,436 | 1,436 | 0,550 | 0,990 | 1,800 | 1,76 | 215°C étalon interne $Bu_4Sn$ | II | 15 |
| | | | | 1,080 | 1,890 | 1,750 | | | | 39 |
| | 0,291 | 1,436 | 1,436 | 1,590 | 2,75 | 1,730 | | | | 48 |
| $pOCH_3$ | 0,1705 | 0,892 | 0,892 | 0,650 | 1,460 | 2,250 | 2,23 | 215°C étalon interne $Bu_4Sn$ | II | 38 |
| | 0,1830 | 0,900 | 0,900 | 0,730 | 1,620 | 2,210 | | | | 38 |

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSES RELATIVES DES PHENOXYTRIBUTYLETAINS SUBSTITUES AVEC LE DIMETHYPHENYLSILANE

2/ Cinétique de compétition

Nous avons utilisé la même méthode que précédemment et toutes les données relatives à ces cinétiques sont consignées dans le tableau précédent :

## III - EFFETS DE SUBSTITUANT SUR L'ETAIN

1/ Synthèse des alcoxydiméthylphénylétains substitués

A titre d'exemple, nous donnons la synthèse du méthoxydiméthylphénylétain :

On mélange dans un ballon de 50 cc, 10 g de bromure de diméthylphénylétain et 10 g de méthoxytributylétain ; la réaction est exothermique et après refroidissement, on ajoute 1/2 volume de pentane à 0°C pour faciliter la précipitation du méthoxydiméthylphénylétain. L'alcoxyétain obtenu (7 g) est récupéré par filtration sous atmosphère de gaz inerte (Rdt : 85 %)

Le méthoxydiméthylphénylétain est identifié par IR et RMN.

IR : $Eb_{0,15} = 70\text{-}75°C$

$\nu(SnOC) = 1070\ cm^{-1}$ ($CCl_4$)

| RMN : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_2Sn$ | : | 0,52 | 6 h | (singulet) |
| $-OCH_3$ | : | 3,50 | 3 h | (singulet) |
| aromatiques | : | 7,2-7,5 | 5 h | (massif complexe) |

| Analyse : | C % | H % |
|---|---|---|
| Calculé | 42,02 | 5,48 |
| trouvé | 41,84 | 5,56 |

Les caractéristiques physiques de ces composés sont données dans la partie théorique.

Il faut noter que tous ces composés sont très hydrolysables. Leur fusion est peu franche et accompagnée de décomposition.

2/ Réaction d'échange

Toutes les réactions d'échange ont été effectuées à 100°C dans le toluène. A titre d'exemple, nous donnons le mode opératoire pour Σ= H

On mélange 1,4 g de méthoxydiméthylphénylétain et 1,5 g d'α-napthylméthylphénylsilane dans 10cc de toluène et on porte le mélange à 100°C pendant 14 h. Après élimination du solvant, la distillation donne :

fraction 1 : $Eb_{0,3}$ = 38-40°C 0,5 g

fraction 2 : $Eb_{0,3}$ = 90-130°C 1,1 g

fraction 3 : $Eb_{0,1}$ = 140-150°C 1,0 g $R_3Si^{\ast}OMe$

L'identification de la fraction 2 par RMN donne :

0,45 g 

0,31 g $R_3SiH$

0,3 g $R_3SiOMe$

On obtient un rendement de 88 % en alcoxysilane.

D'autre part, si on réduit 1,4 g de méthoxydiméthylphénylétain par 0,5 g de $LiAlH_4$ dans $Et_2O$, on obtient après traitemants habituels, 1,0 g d'hydrure de diméthylphénylétain (Rdt : 80 %).

Les caractéristiques physiques des hydrures de diméthylphénylétains substitués sont consignés dans le tableau ci-contre :

| Σ | $n_D^{20}$ | Eb°C | ν(SnH) $cm^{-1}$ | C % cal. | C % trouvé | H % cal. | H % trouvé |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pCl | 1,5432 | 62-65/0,3 | 1835 | 36,70 | 36,58 | 4,20 | 4,23 |
| pF | 1,5260 | 86-90/0,3 | 1830 | 39,21 | 39,35 | 4,72 | 4,76 |
| H | 1,5462 | 37-39/0,3 | 1830 | 42,25 | 42,35 | 5,29 | 5,32 |
| $pCH_3$ | 1,5440 | 100-103/20 | 1830 | 44,81 | 44,78 | 5,80 | 5,68 |
| $pOCH_3$ | 1,5427 | 110-115/20 | 1825 | 42,02 | 42,12 | 5,46 | 5,49 |

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES HYDRURES DE DIMETHYLPHENYLETAINS SUBSTITUES

| Σ | a (SnH) | b ($Me_2Sn$) | J(ab) | protons aromatiques |
|---|---|---|---|---|
| pCl | 5,37 | 0,15 | 2,5 | singulet obs. 7,2 |
| pF | 5,41 | 0,28 | 2,5 | mass. compl. 6,8 - 7,5 |
| H | 5,42 | 0,27 | 2,5 | mass. compl. 7 - 7,6 |
| $pCH_3$ | 5,40 | 0,28 | 2,3 | AA'BB' $J_{AB}$ = 8,5 cps |
| $pOCH_3$ | 5,42 | 0,24 | 2,4 | AA'BB' $J_{AB}$ = 8,2 cps |

| Σ | $J(Sn_{117}CH_3)$ cps | $J(Sn_{119}CH_3)$ cps | $J(Sn_{117}H)$ cps | $J(Sn_{119}H)$ cps |
|---|---|---|---|---|
| pCl | 57 | 58 | 1750 | 1832 |
| pF | 56 | 58 | 1748 | 1828 |
| H | 55 | 57 | 1705 | 1782 |
| $pCH_3$ | 55 | 58 | 1705 | 1792 |
| $pOCH_3$ | 55 | 58 | 1690 | 1770 |

SPECTRES RMN DES HYDRURES DE DIMETHYLPHENYLETAINS SUBSTITUES

(Ces spectres ont été enregistrés dans $C_6D_6$ ; a=septuplet, b= doublet)

3/ Détermination des constantes de vitesse

a- Réaction d'échange entre Cl-C$_6$H$_4$-SnMe$_2$OMe et $R_3Si^*H$

| T minutes | a-x | x | $\frac{x}{a-x}$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0,0970 | 0,0030 | 0,031 |
| 60 | 0,0938 | 0,0062 | 0,066 |
| 90 | 0,0910 | 0,0090 | 0,099 |
| 120 | 0,0885 | 0,0115 | 0,130 |
| 150 | 0,0857 | 0,0143 | 0,165 |
| 180 | 0,0839 | 0,0161 | 0,192 |

Cl-C$_6$H$_4$-SnMe$_2$OMe : 0,100 M

(±)$R_3Si^*H$ : 0,100 M

toluène

T = 100±0,1°C

b- Réaction d'échange entre C$_6$H$_5$-SnMe$_2$OMe et $R_3Si^*H$

| T minutes | a-x | x | $\frac{x}{a-x}$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0,0940 | 0,0060 | 0,064 |
| 60 | 0,0890 | 0,0110 | 0,123 |
| 90 | 0,0845 | 0,0155 | 0,183 |
| 120 | 0,0804 | 0,0196 | 0,244 |
| 150 | 0,0761 | 0,0239 | 0,314 |
| 180 | 0,0725 | 0,0275 | 0,375 |
| 210 | 0,0696 | 0,0307 | 0,440 |

C$_6$H$_5$-SnMe$_2$OMe : 0,100 M

(±)$R_3Si^*H$ : 0,100 M

toluène

T = 100±0,1°C

c·· Réaction d'échange entre F- -$SnMe_2OMe$ et $R_3Si^*H$

| T. minutes | a-x | x | $\frac{x}{a-x}$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0,0956 | 0,0043 | 0,046 |
| 60 | 0,0910 | 0,0090 | 0,099 |
| 90 | 0,0867 | 0,0133 | 0,153 |
| 120 | 0,0879 | 0,0161 | 0,192 |
| 150 | 0,0805 | 0,0195 | 0,242 |
| 180 | 0,0774 | 0,0226 | 0,292 |
| 210 | 0,0742 | 0,0258 | 0,348 |

F- -$SnMe_2OMe$ : 0,100 M

$(\pm)R_3Si^*H$ : 0,100 M

toluène

T = 100±0,1°C

d- Réaction d'échange entre Me $SnMe_2OMe$ et $R_3Si^*H$

| T. minutes | a-x | x | $\frac{x}{a-x}$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 0,0955 | 0,0045 | 0,047 |
| 40 | 0,0915 | 0,0085 | 0,093 |
| 60 | 0,0883 | 0,0117 | 0,132 |
| 80 | 0,0855 | 0,0145 | 0,170 |
| 100 | 0,0830 | 0,0170 | 0,205 |
| 120 | 0,810 | 0,0190 | 0,232 |

Me $SnMe_2OMe$ : 0,100 M

$(\pm)R_3Si^*H$ : 0,100 M

toluène

T = 100±0,1°C

A partir du calcul de la constante de vitesse, l'étude des résiduels indique une évolution vers les ordonnées négatives ce qui est en accord avec une décomposition dans le temps de l'alcoxyétain de départ :

| résiduels | +0,006 | +0,010 | +0,008 | +0,005 | +0,000 | -0,016 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| minutes | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |

| R | moles ≡SnOR x $10^2$ | moles alcoxyétain de référence x $10^2$ | moles ≡SiH x $10^2$ | $\frac{KR}{KEt}$ | $\frac{KR}{KMe}$ | log $\frac{KR}{KMe}$ (moyen) | conditions CPV | Colonne CPV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Et | | $Bu_3SnOMe$ | | | | | 110°C étalon interne tétraline | |
| | 1,50 | 1,50 | 0,300 | | 0,216 | -0,665 | | II |
| | 1,50 | 1,50 | 0,305 | | 0,212 | | | |
| Bu | | $Bu_3SnOEt$ | | | | | 130C étalon interne tétraline | |
| | 1,50 | 1,50 | 0,305 | 0,492 | 0,103* | -0,970 | | II |
| | 1,50 | 1,50 | 0,298 | 0,507 | 0,106* | | | |
| nPr | | $Bu_3SnOEt$ | | | | | 130 étalon interne tétraline | |
| | 1,50 | 1,50 | 0,303 | 0,455 | 0,095* | -1,012 | | II |
| | 1,50 | 1,50 | 0,298 | 0,470 | 0,099* | | | |
| iPr | | $Bu_3SnOEt$ | | | | | 130°C étalon étalon tétraline | |
| | 1,50 | 1,50 | 0,300 | 0,026 | 0,0054* | -2,250 | | II |
| | 1,50 | 1,50 | 0,308 | 0,0245 | 0,0058* | | | |

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE RELATIVES

DES REACTIONS DES ALCOXYTRIBUTYLETAINS AVEC LE DIMETHYLPHENYLSILANE

* Toutes les cinétiques ont été effectuées dans 40 cc de toluène à 100°C±0,1. Ces valeurs ont été calculées en appliquant la relation : $\frac{KR}{KMe} = \frac{KR}{KEt} \times \frac{KEt}{KMe}$

## IV - EFFETS STERIQUES

### 1/ Mise en évidence de la réaction d'échange : obtention des alcoxysilanes

Toutes les réactions d'échange ont été effectuées de manière identique et à titre d'exemple, nous donnons le mode opératoire pour R = Et.

On mélange 2,7 g de diméthylphénylsilane, et 8 g d'éthoxytributylétain, dans 10 cc de toluène et l'ensemble est porté à 100°C pendant 16 h. Après élimination du solvant, la distillation donne :

Fraction 1 : Eb = 90-96°/20 2,8 g
Fraction 2 : Eb = 70-95°/0,2 7,6 g

La fraction 1 est identifiée au diméthylphényléthoxysilane (Rdt : 85%) A la fraction 2 correspond un mélange d'alcoxysilane, d'alcoxyétain et d'hydrure de tributylétain

Les alcoxysilanes ont été identifiés par IR et RMN. Quelques caractéristiques physiques sont consignées dans le tableau ci-dessous :

| R | $Eb_{20}$ °C | a (SiOC) IR $cm^{-1}$ $CCl_4$ | ($Me_2Si$) RMN | (OCH) RMN |
|---|---|---|---|---|
| Et | 90-96 | 1080-1110 | 0,33 | 3,63 quadruplet |
| nPr | 95-97 | 1090 | 0,33 | 3,55 triplet |
| nBu | 105-110 | 1090 | 0,33 | 3,55 triplet |
| iPr | 91-94 | 1030 | 0,33 | 3,92 septuplet |

### 3/ Cinétiques de compétition

La méthode utilisée est toujours la même et les résultats sont

# A P P E N D I C E

# APPENDICE

## I - PARAMETRAGE D'UNE DROITE : METHODE DES MOINDRES CARRES

La méthode consiste à poser que les meilleurs paramètres sont ceux qui rendent minimale la somme S des carrés des écarts entre les points expérimentaux et la droite.

Equation d'estimation $Y = a + b\,(x-\bar{x})$ (représentation de la droite $y = a' + bx$ avec $a' = a-b\bar{x}$)

$$R = (y_i-y_i)^2 = \Sigma(y_i-a-b\,(x_i-\bar{x})^2$$

$$\frac{\partial R}{\partial a} = -2\,\Sigma\{y_i-a-b(x_i-\bar{x})\} = 0 \qquad (1)$$

$$\frac{\partial R}{\partial b} = -2\,\Sigma\{y_i-a-b\,(x_i-\bar{x})\}\,(x_i-\bar{x}) = 0 \qquad (2)$$

A partir des équations (1) et (2), on détermine :

$$b = \frac{\Sigma x_i y_i - \frac{\Sigma x_i \; y_i}{n}}{\Sigma x_i^2 - \frac{(\Sigma x_i)^2}{n}}$$

$a = \bar{y}$ (n = nb de points expérimentaux).

b représente la pente de la droite et son ordonnée à l'origine est obtenue par la relation : $a' = \bar{y} - b\bar{x}$

Incertitude de la mesure

On pose : $A = \Sigma xy - \frac{\Sigma x \Sigma y}{n}$

$B = \Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}$

$C = \Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n}$

- détermination du coefficient de corrélation (r)

$$r = \frac{A}{\sqrt{B \times C}}$$

- détermination de la déviation standart (s)

$$s = \sqrt{\frac{C - \frac{A^2}{B}}{n - 2}}$$

- incertitude sur la pente b

$$s_b = \frac{s}{\sqrt{B}}$$

On démontre d'autre part que $s_b^2 = b^2 \times \frac{1-r^2}{r^2} \times \frac{1}{n-2}$

TEST F : La mesure du test F permet de déterminer la probabilité designfication du phénomène supposé :

$$F\ (k_2-k_1,\ n-k_2) = \frac{r^2}{1-r^2} \times \frac{n - k_2}{k_2-k_1}$$

n = nb de points expérimentaux

$k_1$ = référence (= 1 dans le cas d'une droite)

$k_2$ = nombre de paramètres (a et b) = 2

Pour déterminer le test F dans le cas d'un phénomène linéaire, on calculera :

$$F(1,\ n-2) = \frac{r^2}{1-r^2} \times \frac{n-2}{1}$$

A partir de la table de distribution de F on détermine la probabilité P pour que le phénomène ne soit pas vérifié :

Exemple : n = 7

F (1,5) = 6,61 pour P = 0,05
= 12,26 pour P = 0,01
= 47,18 pour P = 0,001

## II - REACTIONS DE COMPETITION : EQUATION DE DOERING-HENDERSON

A deux composés A et B, on oppose un défaut de composé A' et on effectue simultanément, dans la même enceinte, les deux réactions ayant des constantes de vitesse $k_A$ et $k_B$ différentes : Exemple : (pour deux réactions d'ordre 2)

$$I_a + I_{a'} \xrightarrow{k_A} P_a + P_{a'} \qquad I_b + I_{a'} \xrightarrow{k_B} P_b + P_{a'}$$

$$\frac{d P_a}{dt} = K_A\{I_a - P_a\}\{I_{a'} - P_a\} \qquad \frac{d P_b}{dt} = K_B\{I_b - P_b\}\{I_{a'} - P_b\}$$

$$K_A\{I_{a'} - I_a\}t = \log \frac{I_a\{I_{a'} - P_a\}}{I_{a'}\{I_a - P_a\}} \qquad K_B\{I_{a'} - I_b\}t = \log \frac{I_b\{I_{a'} - P_b\}}{I_{a'}\{I_b - P_b\}}$$

$$e^{k_a\{I'_a - I_a\}t} = \frac{I_a\{I_{a'} - P_a\}}{I_{a'}\{I_a - P_a\}}$$

Comme $e^x = 1 + x$ on obtient :

$$k_a t = \frac{P_a}{I_{a'}\{I_a - P_a\}} \qquad k_b t = \frac{P_b}{I_{a'}\{I_b - P_b\}}$$

comme $I_a >> P_a$ et $I_b >> P_b$

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{P_a \; I_b}{P_b \; I_a}$$

La mesure du rapport $\frac{P_a}{P_b}$ permet donc de calculer directement le rapport des constantes de vitesse.

## III - UTILISATION DE LA CALCULATRICE ELECTRONIQUE HEWLETT-PACKARD H.P. 9100 B ; PROGRAMMES

La calculatrice électronique nous a permis de calculer tous les paramètres statistiques, de tracer les droites obtenues par la méthode des moindres carrés et toutes les courbes cinétiques d'ordre 1 ou 2 ($a = b$ ou $a \neq b$).

a- méthode de moindres carrés : (programme n° 1)

Le programme est conçu de telle corte que chaque couple x,y introduit est positionné sur la table traçante et à la fin de l'opération la machine trace la droite calculée en indiquant sa pente, son ordonnée à l'origine et le coefficient de corrélation (r) correspondant. Ce programme très volumineux et classique ne ne sera pas décrit .

b- tracé des courbes cinétiques

$x = a(1-e^{-kt})$ ordre 1 (programme n° 2)

$x = \frac{ab(K-1)}{K.b-a}$ avec $K = e^{(b-a)kt}$ ordre 2 (programme n° 3)

$x = \frac{a^2 \, Kt}{1 + akt}$ ordre 2 (a=b) (programme n° 4)

- position des points expérimentaux (programme n° 5)

| Step | Key | code | Step | Key | Code | Step | Key | Code | Step | Key | Code |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 00 | clear | 20 | 10 | d | 17 | 20 | 0 | 00 | 30 | ! | 25 |
| 1 | stop | 41 | 1 | b | 14 | 1 | 0 | 00 | 1 | d | 17 |
| 2 | x → | 23 | 2 | x | 36 | 2 | 0 | 00 | 2 | ! | 27 |
| 3 | a | 13 | 3 | ↓ | 25 | 3 | x | 36 | 3 | 5 | 05 |
| 4 | y → | 40 | 4 | Ch.Sig | 32 | 4 | d | 17 | 4 | * | 33 |
| 5 | b | 14 | 5 | $e^x$ | 74 | 5 | ! | 27 | 5 | go to | 44 |
| 6 | clear | 20 | 6 | ^ | 27 | 6 | 0 | 00 | 6 | 0 | 00 |
| 7 | 5 | 05 | 7 | 1 | 01 | 7 | 0 | 00 | 7 | 7 | 07 |
| 8 | 0 | 00 | 8 | x↔y | 30 | 8 | 0 | 00 | 8 | clear | 20 |
| 9 | 0 | 00 | 9 | - | 34 | 9 | 0 | 00 | 9 | FMT | 42 |
| a | if x=y | 50 | a | a | 13 | a | 0 | 00 | a | ↑ | 27 |
| b | 3 | 03 | b | x | 36 | b | x | 36 | b | END | 46 |
| c | 8 | 10 | c | 0 | 00 | c | ↓ | 25 | c | | |
| d | y → | 40 | d | 0 | 00 | d | FMT | 42 | d | | |

COURBE $x = a(1-e^{-kt})$ (programme n° 2)

Utilisation : Go to + 1 c - position programme - introduire l'échelle sur Y (5 digits) - position RUN - Go to + 26 - position programme - introduire l'échelle sur X (5 digits) - position RUN - Go to + 00 - continue - introduire k↑ introduire a - continue.

| Step | Key | Code | Step | Key | Code | Step | Key | Code | Step | Key | Code |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 00 | clear | 20 | 10 | 5 | 05 | 20 | x → | 23 | 30 | x | 36 |
| 1 | stop | 41 | 1 | 2 | 02 | 1 | e | 12 | 1 | b | 14 |
| 2 | x → | 23 | 2 | y → | 40 | 2 | ↑ | 27 | 2 | x | 36 |
| 3 | a | 13 | 3 | d | 17 | 3 | b | 14 | 3 | ↓ | 25 |
| 4 | y → | 40 | 4 | c | 16 | 4 | x | 36 | 4 | x⇄y | 30 |
| 5 | b | 14 | 5 | x | 36 | 5 | a | 13 | 5 | $\frac{x}{c}$ | 35 |
| 6 | ↓ | 25 | 6 | b | 14 | 6 | ch.sig | 32 | 6 | 0 | 00 |
| 7 | y → | 40 | 7 | ↑ | 27 | 7 | + | 33 | 7 | 0 | 00 |
| 8 | c | 16 | 8 | a | 13 | 8 | e | 12 | 8 | 0 | 00 |
| 9 | clear | 20 | 9 | - | 34 | 9 | ↑ | 27 | 9 | 0 | 00 |
| a | 5 | 05 | a | ↓ | 25 | a | 1 | 01 | a | 0 | 00 |
| b | 0 | 00 | b | x | 36 | b | ch.sig | 32 | b | x | 36 |
| c | 0 | 00 | c | ↓ | 25 | c | + | 33 | c | d | 17 |
| d | if xy | 50 | d | $e^x$ | 74 | d | a | 13 | d | ↑ | 27 |

| Step | Key | Code | Step | Key | Code |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 0 | 00 | 50 | 0 | 00 |
| 1 | 0 | 00 | 1 | a | 13 |
| 2 | 0 | 00 | 2 | clear | 20 |
| 3 | 0 | 00 | 3 | FMT | 42 |
| 4 | 0 | 00 | 4 | ↑ | 27 |
| 5 | x | 36 | 5 | END | 46 |
| 6 | ↓ | 25 | 6 | | |
| 7 | FMT | 42 | 7 | | |
| 8 | ↓ | 25 | 8 | | |
| 9 | d | 17 | 9 | | |
| a | ↑ | 17 | a | | |
| b | 5 | 05 | b | | |
| c | + | 33 | c | | |
| d | go to | 44 | d | | |

COURBE $x = \frac{ab\ (K-1)}{Kb - a}$ avec $K = e^{(b-a)kt}$

(programme n° 3)

<u>utilisation</u> : Go to + 3-6 - position programme ; introduire l'échelle sur Y (5 digits) - position RUN - Go to + 4-0 - position programme introduire l'échelle sur X (5 digits) - position RUN - Go to + 00 - continue - introduire k - ↑ - introduire b - ↑ - introduire a - continue.

| Step | Key | code | Step | Key | Code | Step | Key | Code | Step | Key | Code |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 00 | clear | 20 | 10 | x → | 23 | 20 | d | 17 | 30 | b | 14 |
| 1 | x → | 23 | 1 | d | 17 | 1 | x | 36 | 1 | ↑ | 27 |
| 2 | b | 14 | 2 | y → | 40 | 2 | C | 16 | 2 | f | 15 |
| 3 | stop | 41 | 3 | e | 16 | 3 | x | 36 | 3 | x | 36 |
| 4 | x → | 23 | 4 | clear x | 37 | 4 | x | 36 | 4 | ↓ | 25 |
| 5 | f | 15 | 5 | clear x | 27 | 5 | ↑ | 27 | 5 | FMT | 42 |
| 6 | y → | 40 | 6 | ↑ | 27 | 6 | ↓ | 25 | 6 | ↓ | 25 |
| 7 | e | 12 | 7 | 7 | 07 | 7 | ÷ | 35 | 7 | ↑ | 27 |
| 8 | clear x | 37 | 8 | 5 | 05 | 8 | 1 | 01 | 8 | 5 | 05 |
| 9 | ↑ | 27 | 9 | 0 | 00 | 9 | + | 33 | 9 | 0 | 00 |
| a | ↑ | 27 | a | 0 | 00 | a | ↓ | 25 | a | + | 33 |
| b | 2 | 02 | b | if x y | 52 | b | $\frac{o}{o}$ | 35 | b | f | 15 |
| c | roll↓ | 31 | c | 4 | 04 | c | e | 12 | c | $\frac{o}{o}$ | 35 |
| d | stop | 41 | d | 4 | 04 | d | x | 36 | d | y→ | 40 |

| Step | Key | Code |
|---|---|---|
| 40 | b | 14 |
| 1 | go to | 44 |
| 2 | 1 | 01 |
| 3 | 7 | 07 |
| 4 | clear | 20 |
| 5 | FMT | 42 |
| 6 | ↑ | 27 |
| 7 | END | 46 |
| 8 | | |
| 9 | | |
| a | | |
| b | | |
| c | | |
| d | | |

COURBE $x = \frac{a^2 kt}{1 + akt}$ (programme n° 4)

<u>Utilisation</u> : Go to + 00 - continue - introduire l'échelle sur Y - ↑ - introduire l'échelle sur X - continue - introduire a - ↑ - introduire k - continue.

| Step | Key | Code | Step | Key | Code |
|---|---|---|---|---|---|
| 00 | clear | 20 | 10 | 0 | 00 |
| 1 | stop | 41 | 1 | 0 | 00 |
| 2 | y→ | 40 | 2 | 0 | 00 |
| 3 | a | 13 | 3 | 0 | 00 |
| 4 | x→ | 23 | 4 | 0 | 00 |
| 5 | b | 14 | 5 | ↑ | 27 |
| 6 | 0 | 00 | 6 | b | 14 |
| 7 | 0 | 00 | 7 | x | 36 |
| 8 | 0 | 00 | 8 | ↓ | 25 |
| 9 | 0 | 00 | 9 | FMT | 42 |
| a | 0 | 00 | a | ↑ | 27 |
| b | ↑ | 27 | b | FMT | 42 |
| c | a | 13 | c | ↓ | 25 |
| d | x | 36 | d | END | 46 |

DIRECTION DES POINTS EXPERIMENTAUX (programme n° 5)

utilisation : introduire le programme - position RUN - Go to + 06 - position programme - introduire l'échelle sur Y (5 digits) - position RUN - Go to + 10 - position programme - introduire l'échelle sur X (5 digits) - position RUN - Go to + 00 - continue - introduire Y - ↑ - introduire X - continue.

# BIBLIOGRAPHIE

1- KURASHITI, Rayon C. Ltd, Brevet français n°1368522 ; Chem. Abstr. 62 (1965), 2764.

2- G.L.GRADY et H.G.KUIVILA.- J.Org.Chem., 34(1969), 2014

3- B. BELLEGARDE, M.PEREYRE et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., France (1967), 3082

4- K.ITOI et S.KUMANO.- J.Chem.Soc., Japan, Ind.Chem.Soc., 70 (1967), 82

5- K.HAYASHI, J.IYODA et J.SHIIHARA.- J.Organometal.Chem., 10 (1967), 81

6- N.S.VYAZANKIN, E.N.GLADYSHEV et S.P.KORNEVA.- Zh Obshch.Khim., 37 (1967) 1736

7- L.H.SOMMER, E.L.PRYE.- J.Amer.Chem.Soc., 81 (1959), 1013

8- L.H.SOMMER.- Stereochemistry, Mechanisms and Silicon, Mc Grawn Hill, New York 1965

9- E.AMBERGER et M.KULA.- Chem.Ber., 96, (1963), 2562.

10- E.AMBERGER; M.KULA et J.LORBERTH.- AngewChem.Ind., Ed. 3 (1964), 138.

11- A.J.BLOODWORTH et A.G.DAVIES.- Organotin Coupounds, vol. 1, p.154-155, (ed. A.K.SAWYER), Dekker, New Yord, 1971

12- MASSOL, J.SATGE, P.RIVIERE et J.BARRAU,- J.Organomet.Chem., 22 (1970), 599

13- J.MENDELSOHN, A.MARCHAND et J. VALADE.- J.Organometal.Chem., 6, 25 (1966) et références citées

14- R.OKAWARA.- Advances in Organometallic Chemistry n°5 (1967), 137

15- L.H.SOMMER et H.FUJIMOTO.- J.Amer.Chem.Soc., 90 (1968), 982.

16- J.PIJSELMAN et M.PEREYRE.- J.organometal.Chem., 25 (1970), C 27

17- B.STEVENS.- Chemical Kineties Physical Chemistry, Text books, (1965) p.31

18- G.PANNETIER et P.SOUCHAY.- Cinétique chimique, Masson et Cie, (1964), p. 108-136

19- L.M.LITVINENKO et L.A.PERELMAN.- C.A., 67, (1967) 53263 c

20- G.L.O'CONNOR et H.R.NAIE.- J.Amer.Chem.Soc., 75, (1953),

21- V.GOLD.- Advances in Physical Organic Chemistry, Academic Press, London, and New-York, p. 1-29 (1963)

22- R.A.MORE O'FERRALL.- J.Chem.Soc.B., (1970), p. 785

23- F.A. CAREY et C.L.W.HSU.- J.Organometal.Chem., 19 (1699), 26

24- J.PIJSELMAN et M.PEREYRE.- J.Organometal.Chem., 32 (1971) C 72

25- L.P.HAMMETT.- Physical Organic Chemistry, Ed.Mc Graw Gill, New-York (1940)

26- HH.JAFFE.- Chem.Rev., 53, (1953) 191

27- R.W.TAFT Jr., J.Amer.Chem.Soc., 73 (1951), 3120

28- R.DAMRAUER.- Massachussetts Institute of Technology (1967) Ph. D.

29- H.G. KUIVILA et L.W.MENAPACE.- J.Org.Chem., 28, (1963), 2165

30- M.PEREYRE, B.BELLEGARDE et J.VALADE.- Cempt.Rend. C, 265 (1967), 939

31- J-C.POMMIER et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim.Fr., 1965) 975

32- W.E.DOERING et W.A.HENDERSON.- J.Amer.Chem.Soc., 80 (1958), 5274

33- G.B.BARLEN et D.D.PERRIN.- Quart.Rev., 20 (1966), 75

34- J.E.LEFFLER et E.CRUNWALD, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley and Sons, New-York, 1963

35- G.P.MACK et E.PARKER.- U.S. Patant, 2727, 917, C.A. 50, (1956) 10761

36- Jean TOPART.- Mémoire LIcence, Université Libre de Bruxelles, (1956) 10761

37- R.W. TAFT Jr.- in M.S. NEWMANN, "Steric effets in Organic Chemistry", John Wiley and Sons, New-York, 1956, chap. 13

38- A.MARCHAND, J.MENDELSOHN, M LEBEDEFF et J VALADE.- J.Organometal.Chem., 17 (1969), 379-388

39- M.O.JOESTEN et R.S.DRAGO.- J.Amer.Chem.Soc., 84, (1962), 3817

40- F.CRUEGE, P.PINEAU et J.LASCOMBE.- J.Chem.Phys., 64, (1967), 1161

41- G.C.PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN.- The hydrogen bond, Freeman and Co, San Francisco, 1960

42- C.M. HUDDING et G.C.PIMENTEL.- J.Chem.Phys., 23, (1955), 896

43- E.D.BECKER.- Spectrochimie Acta, 17 (1961), 436

44- P.PINEAU.- Thèse Sciences, Bordeaux, (1961)

45- J.MENDELSOHN.- Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux (1967)

46- B.P.DAILEY et J.H. SHOOLERY.- J.Amer.Chem.Soc., 77 (1955), 3977

47- L.MELANDER.- "Isotope effects on reaction Rates" Ronald Press, New-York, 1960, p.20

48- L.SPIALTEL, W.A.SWANSIGER, L.ROY PAZDERNIK et M.E.FREE-BRUGER.- J.Organometal. Chem., 27, (1971), C 25

49- R.CORRIU et J.MASSE.-J.Organometal.Chem., 35 (1972), 51

50- F.M.MENGER and J.H. SMITH.-J.Amer.Chem.Soc., 91 (1969), 4211

51- L.H.SOMMER et D.L. BAUMAN.- J.Amer.Chem.Soc.,91 (1969), 7045

52- L.SPIALTER, L.ROY PAZDERNIK, J. BERNSTEIN, W.A. SWANSIGER, G.R. BUELL et M.E.FRE M.E.FREEBURGER.- J.Amer.Chem.Soc., 93 (1971), 5682

53- F.H.WESTHEIMER.- Accounts of Chem.Research, 1 (1968), 70

54- M.V.GEORGE, D.J.PETERSON et H.GILMAN.- J.Amer.Chem.Soc., 82 (1960), 403

55- A.G.DAVIES, D.C.KLEINSCHMIDT, P.R.PALAN et J.C. VASISHTA.- J.Chem.Soc., B (1971), 3972

56- J-G.DUBOUDIN.- Thése Sciences, Bordeaux (1972)

TABLE DES MATIERES


Page

INTRODUCTION

CHAPITRE I : STEREOCHIMIE 3

I - Synthèses d'alcoxytriméthylétains 5

II - Résultats stéréochimiques 6

CHAPITRE II : EQUATION CINETIQUE, PARAMETRES D'ACTIVATION ET EFFET ISOTOPIQUE 11

I - Détermination de l'ordre de réaction 13

1/ Méthode par intégration 13
2/ Méthode différentielle de VAN'T HOFF 17
3/ Méthode utilisant les paramètres sans dimension (POWELL) 19
4/ Méthode des concentrations initiales partielles constantes 21

II - Détermination des paramètres d'activation 23

III - Détermination de l'effet isotopique : $kH/_{kD}$ 25

- Conclusion 26

CHAPITRE III : EFFETS DE SUBSTITUANT 27

I - Effets de substituant sur le silicium 29

1/ Mise en évidence de la réaction d'échange 29
2/ Etude des effets de substituant 30

II - Effets de substituant sur l'oxygène 32

1/ Mise en évidence de la réaction d'échange 32
2/ Etude des effets de substituant 33

III - Effets de substituant sur l'étain 34

1/ Synthèse des méthoxydiméthylphénylétains substitués 34
2/ Mise en évidence de la réaction d'échange 36
3/ Etude des effets de substituant 37

IV - Mesure des effets stériques au niveau de l'atome de l'oxygène 39

1/ Mise en évidence de la réaction d'échange 39
2/ Etude des effets de substituant 40

- Conclusion 41

CHAPITRE IV : RELATION BASICITE-REACTIVITE 43

I - Méthode d'étude de la basicité 45

II - Résultats expérimentaux 45

1/ Phénoxytributylétains substitués 45
2/ Méthoxydiméthylphénylétains substitués 51

III - Relation basicité-réactivité 56

1/ Phénoxytributylétains substitués 57
2/ Méthoxydiméthylphénylétains substitués 57

- Conclusion 58

CHAPITRE V : MECANISME 59

I - Réaction d'échange en une seule étape 61

II - Réaction d'échange avec intermédiaire silicié pentacoordonné 63

1/ Mécanismes limites 64
2/ Mécanisme intermédiaire 68

RESUME ET CONCLUSION 71

PARTIE EXPERIMENTALE 75

Techniques générales et matières premières 77

partie expérimentale relative au premier chapitre 93
partie expérimentale relative au second chapitre 99
partie expérimentale relative au troisième chapitre 105

APPENDICE 119

BIBLIOGRAPHIE

Lu et Approuvé

Bordeaux, le

Le Président de L'université de Bordeaux I

J.M. AUBY